esden
l
7
8
MAG

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Hofrat Dr. **Josef Maria Eder**

em. Professor für Photochemie an der technischen Hochschule und Direktor der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt, wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien und der Kais. Leopoldinisch-Carolinischen deutschen Akademie der Naturforscher

---

Vierter Band, vierter Teil

Dritte, gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage

Halle (Saale)
Verlag von Wilhelm Knapp
1929.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

Die Lichtpausverfahren, die Platinotypie und verschiedene Kopierverfahren ohne Silbersalze

(Kopierverfahren mit Eisen-, Uran-, Kupfer-, Mangan-, Quecksilber-, Kobalt-, Zerium-, Vanadium-, Molybdän-, Wolfram-, Blei-, Zinn-Verbindungen. Photomechanische Lichtpausedrucke. Diazotypie, Ozalid, Primulin.)

von

Hofrat Dr. **Josef Maria Eder**

em. Professor für Photochemie an der technischen Hochschule in Wien und Direktor der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien und der Kais. Leopoldinisch-Carolinischen deutschen Akademie der Naturforscher

und

Dr. **Adam Trumm**

Dresden

Mit 31 Abbildungen

Dritte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage

A 1z

Wissenschaftlich-photographisches Institut der Sächs. Techn. Hochschule Dresden.

A 1z

Halle (Saale)
Verlag von Wilhelm Knapp
1929.

ell1 m001 4tG PM21 R2017 8 19568

544874 14

Sächsische Landesbibliothek -
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden

15. MAI 2000

D-sdb-3

Standort: 05, GPH

AP 93400 E22-4.4(3)

Copyright by Wilhelm Knapp. Halle (Saale)

2000.8.016875,001

SLUB
Wir führen Wissen.

gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

VORWORT.

Der vorliegende Band des „Handbuches“ behandelt ausführlich die Kopierverfahren mit Eisensalzen, Platinotypie, die modernen Lichtpausverfahren und die photographischen Kopierverfahren ohne Silbersalze, ohne auf die photographischen Kopierverfahren mit Chromsalzen einzugehen, von denen nur die allerwichtigsten Lichtpauseverfahren aufgenommen werden.

Um die Übersicht zu erleichtern, sei der Leser darauf aufmerksam gemacht, daß zahlreiche Beziehungen zu anderen Teilen dieses Werkes vorhanden sind, deren Erwähnung erwünscht sein mag.

So findet sich ein Kapitel über die Spaltung von Papierdrucken zwecks Verwendung zur Lichtpauserei im IV. Band, 2. Teil, 4. Auflage 1926, Seite 467.

Ferner die sogenannte Playertypie oder das Verfahren des Auflegens eines photographischen Papieres auf bedrucktes Papier und Belichten durch die sensible Schicht ist im IV. Band, 3. Teil, 3. Auflage 1922, Seite 368 beschrieben. Im selben Bande Seite 387 findet man den Manuldruck. Die Urgeschichte der Playertypie ist im II. Band, 3. Teil, 3. Auflage 1927, Seite 78 angegeben.

Eine Abart der Kopierverfahren mit Quecksilberverbindungen ist unter dem Namen „Merkurographie“ im IV. Band, 3. Teil, 3. Auflage 1922, Seite 392 erwähnt und gehört in das Kapitel der sogenannten Atmographie.

Die Herstellung von sogenannten Tintenbildern, das photographische Verhalten von Chromatgemischen mit Eisen-, Vanadin- und Quecksilbersalzen ist im IV. Band, 2. Teil, 4. Auflage 1926, Seite 45 erwähnt. — Ebenso die Herstellung von Lichtpausen mit Anilindämpfen, welche jedoch vollständig außer Gebrauch gekommen ist.

Die schwarzen und bunten Kopierverfahren mit Bromsilber-Gelatine, mit chromogenen Entwicklern, Beizfarbenbilder, Diazotypverfahren usw. sind im Bande „Pigmentverfahren“, Band IV, 2. Teil enthalten.

Eine besonders ausführliche Behandlung erfuhren die Lichtpause- und Kopierverfahren ohne Silbersalze, bei denen mannigfache neue

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Beobachtungen und Arbeitsvorschriften mitgeteilt wurden. — Die maschinellen technischen Hilfsmittel für Lichtpauserei wurden nach dem Stand der gegenwärtigen Industrie beschrieben, der Fotoldruck und Lichtpausedruck, sowie die zahlreichen neuartigen Diazotyp-Verfahren usw. einbezogen und schließlich auch die Opalographie, die in der Praxis sehr häufig verwendet wird, aber in der Fachliteratur wenig beschrieben wurde, hinzugefügt. — In diesem Verfahren befinden sich allerdings derzeit nur wenig Anknüpfungspunkte mit der Lichtpauserei, welche sich aber vielleicht noch weiter vermehren werden.

Für die Neubearbeitung des vorliegenden Bandes wurde die besonders schätzenswerte Mitarbeiterschaft des Herrn Dr. Trumm in Dresden gewonnen, dessen langjährige Tätigkeit in der photographischen Industrie die beste Gewähr bietet, daß auch der praktische Teil des Buches allen Anforderungen entspricht.

Wien, im November 1928.

J. M. Eder.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

INHALTSVERZEICHNIS.

Erstes Kapitel.

Seite

Die wichtigsten zum Kopieren verwendeten lichtempfindlichen Eisensalze . . 1
Photochemische Zersetzung der Lösungen von Eisenverbindungen 6
Verhalten von Ferrizyankalium und Gemischen desselben mit anderen Substanzen gegen Licht 13
Veränderung von Papieren, welche mit lichtempfindlichen Eisenverbindungen überzogen sind 17
Sichtbarmachen schwacher Lichtbilder auf Papieren, welche mit Eisen- oder Uransalzen präpariert sind 18

Zweites Kapitel.

Übersicht verschiedener photographischer Kopiermethoden mittels lichtempfindlicher Eisenverbindungen 21
Ferrizyankalium 21
Ferrizitrat oder Tatrat. — Behandlung der Papiere mit Ferrizyankalium . . 21
Ferrizitrat gemischt mit gelbem Blutlaugensalz 22
Behandlung der Lichtbilder auf organischen Eisensalzen mittels Ferrozyankalium 23
Behandlung der Eisen-Lichtbilder mit Chlorgold (Chrysotypie) 24
Sichtbarmachen der Eisen-Lichtbilder mittels Silbernitrat (Argentotypie, Kallitypie, Sepia-Lichtpauspapier 24
Ferrisalze und Kaliumbichromat sowie Hypermanganat 26
Bilder mittels zitronensaurem oder weinsaurem Eisenoxyd und Quecksilbersalzen (Amphityp-Prozeß) 26
Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten von Ferrisalzen 27
Ferrioxalat und Selendioxyd 29
Ferrioxalat in der Photo-Lithographie 30

Drittes Kapitel.

Wirkung des Sonnenspektrums auf Eisen- und Uransalze 31

Viertes Kapitel.

Lichtpausen mittels Zyanotypie (weiße Linien auf blauem Grunde) 34
Darstellung des Zyanotypie-Papieres mit braunem Ammonium-Ferrizitrat . . 35
Zyanotyp-Papier mit grünem Ammoniumferrizitrat 37
Zyanotyp-Papier mit oxalsauren Salzen 39
Zyanotyp-Papier mit Ferritartrat 40
Eisenoxydsalze und Molybdänsäurederivate 41
Rohpapier und Präparation desselben mit der lichtempfindlichen Zyanotyplösung 42

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Seite

Kopieren des Zyanotyp-Papieres 50
Fixieren und Schönen von Zyanotyp-Papier. Tonen und Abschwächen. . . . 63
Überführung der Zyanotypien in schwarze Bilder 66
Beizfarbenbilder auf Zyanotypien 67
Diapositive mit dem Zyanotypieverfahren 69
Zyanotyp-Kopien auf Leinwand usw. 69
Umwandlung von Zyanotypien und Tingierung durch Farbstoffbäder 70

Fünftes Kapitel.

Lichtpausen mittels Pelletschen Gummi-Eisen-Verfahrens (Blaue Linien auf weißem Grunde) 72
Bereiten der lichtempfindlichen Gummi-Eisen-Lösung 74
Positives Eisenblau-Papier nach D. R. P. Nr. 419 177 75
Wahl des Papieres 76
Sensibilisierung des Papieres 76
Entwickeln und Fixieren des Bildes 77

Sechstes Kapitel.

Lichtpausen mit fetter Farbe, welche auf der Lichtempfindlichkeit von Eisensalzen beruhen 78
Tusche-Eisen-Kopierprozeß 79

Siebentes Kapitel.

Fotoldruck-Zyanotyp-Gelatinedruck oder Lichtpausdruck 81
Vervielfältigungsverfahren beim Abdruck mit Fettfarben von hygroskopischen Kolloidflächen 86

Achtes Kapitel.

Lichtpausen mittels des Tintenkopierprozesses auf lichtempfindlichen Eisensalzen (Schwarze Linien auf weißem Grunde) 87
Bereitung der lichtempfindlichen Lösung 90
Rohpapier und Vorpräparation 92
Herstellung des Lichtpauspapieres 93
Kopieren und Entwickeln der Gallus-Eisenpapiere 94
Entwicklersubstanz auf der lichtempfindlichen Schicht 95

Neuntes Kapitel.

Kallitypie und Eisen-Silber-Lichtpauspapier 99
Wahl und Vorpräparation des Rohpapieres. 102
Präparation mit Eisen- und Silbersalzen. Ferrisalzpräparation mit nachfolgender Behandlung mit Silbersalzlösung 103
Verschiedene Entwickelmethoden 103
Fixieren der Kallitypien 104
Kombiniertes Kallityp-(Platin-, Quecksilber-)Papier 108
Kallitypie-Dia-Positive 109
Eisen-Silber-Lichtpauspapier 110

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Seite
Die fabrikmäßige Herstellung des Sepia-Papieres 112
Kopieren und Fertigstellen der Sepiapausen 114
Durchsichtige Lichtpauspapiere 115
Physische Verstärkung der Sepia-Bilder 115
Kopien von photographischen Negativen 116
Photoxylographie mit Eisen-Silber-Kopierverfahren 117

Zehntes Kapitel.

Die Platinotypie 119
Geschichte der Platinverfahren 121
Darstellung der für die Platinotypie erforderlichen Präparationen 123
Kalium-Platin-Chlorür 123
Ferrioxalat 125
Darstellung von Ferrioxalat 125
Doppelsalze der Ferrioxalate 127
Zusätze fremder Substanzen und ihre Wirkung zum Ferrioxalat 127
Wahl des Rohpapieres und Vorpräparation desselben 128
Überziehen des Papieres mit Platin-Eisensalzlösung 129
Aufbewahrung des Platinpapieres 131
Platin-Eisenpapier mit platinfreier Entwicklung 133
Sensibilisierung des Papieres 133
Kopieren der Bilder 134
Entwicklung 134
Fixieren und Wässern der Platinbilder 137
Sepia-Platin-Papier mit Palladiumsalzen 138
Platinpapier mit kalter Entwicklung 139
Kaltentwicklungspapier mit Platin-Entwickler 141
Platindrucke mit glänzender Oberfläche 142
Platinpapier mit Selbstentwicklung 143
Sepiabilder 144
Palladiumpapier 145
Sepiapalladiumpapier 146
Platinpapier mit Silberzusatz 147
Über die chemische Natur der fertigen schwarzen und braunen Platinbilder . . 148
Tonen und Verstärken fertiger Platinbilder. Abschwächen und Bleichen . . . 150
Verstärken und Tonen mittels Silber, Platin und Goldverstärkung 152
Fertigstellen der Platinbilder 155
Platinotypien auf Leinen, Holz. — Vergrößerungen. — Diapositive 156
Kombinationsdrucke 157

Elftes Kapitel.

Photographische Kopierverfahren mit Uranverbindungen 158
Kopierverfahren mit Urankollodium. — Wothlytypie 161
Uran-Silber-Papier ohne Kollodium 163
Urannitrat und Gelatine 165

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Seite

Zwölftes Kapitel.

Kopierverfahren mittels Mangansalzen 166
Kopierverfahren mit phosphorsaurem Manganoxyd 166
Kopierverfahren mit oxalsaurem Manganoxyd 169
Kopierverfahren mit zitronensaurem und weinsteinsaurem Manganoxyd . . . 170
Kopierverfahren mit milchsaurem Manganoxyd 171
Wirkung von Entwickler auf Manganbilder 173
Wirkung des Sonnenspektrums auf Manganpapier 177

Dreizehntes Kapitel.

Kopierverfahren mit Kupfersalzen 178
Photographische Bilder mittels Kupfersalzen 179
Kopierverfahren mit Kupferbichromat 181
Photographien auf metallischen Kupferplatten 181

Vierzehntes Kapitel.

Kopierverfahren mit Quecksilbersalzen 183
„ „ Merkurisalze 183
„ „ Merkurosalze 189
Mischung von Quecksilbersalzen mit anderen Substanzen 193

Fünfzehntes Kapitel.

Kopierverfahren mittels Kobaltsalzen 201
Entwickeln der Kobaltbilder mit organischen Substanzen 203
Lichtempfindlichkeit verschiedener Kobaltsalzen 203
Kobalt-Eisenkopierprozeß 208

Sechzehntes Kapitel.

Kopierverfahren mit Zeriumsalzen 209

Siebzehntes Kapitel.

Kopierverfahren mit Vanadiumsalzen 211

Achtzehntes Kapitel.

Photographische Bilder mit Arsen 213

Neunzehntes Kapitel.

Kopierverfahren mit Molybdän und Wolframsalzen 214

Zwanzigstes Kapitel.

Kopierverfahren mit Bleisalzen 216

Einundzwanzigstes Kapitel.

Kopierverfahren mit Zinnsalzen 218

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Seite

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Lichtpausverfahren mit Chromaten 219
Negrographie — Schwarze Lichtpausen auf weißem Grund 219
Lichtpausverfahren für Zinkflachdruck 220
Douglasgraph-Verfahren 221

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Lichtpausverfahren mittels Diazotypie und verwandte Verfahren 227
Das Kögelsche Ozalidpapier 227
Diazotypprozesse — schwarze Diazotypie —. 230
Lichtpauspapier mit Naphtochinonsulfosäure 244

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Opalographie 249

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ERSTES KAPITEL.

DIE WICHTIGSTEN ZUM KOPIEREN VERWENDETEN LICHTEMPFINDLICHEN EISENSALZE.

I. Ferrioxalate und -zitrate.

Sehr viele Eisenoxydsalze (Ferrisalze) sowie Uranylsalze zersetzen sich bei Gegenwart von organischen Substanzen im Lichte zu Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen), respektive Uranosalzen, und eignen sich bei zweckentsprechender Ausnutzung dieser Reaktion zu photographischen Kopierprozessen.

Anorganische Eisenoxydsalze sind in der Regel für sich allein gegen Licht sehr beständig (z. B. Eisenchlorid, Ferrisulfat usw.), bei Gegenwart von organischen Substanzen, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Papier, Gelatine usw. gehen sie im Lichte mehr oder weniger rasch in Oxydulsalze über, indem die organische Substanz oxydiert wird.

Wegen großer Lichtempfindlichkeit sind besonders in Betracht zu ziehen: Ferrizitrat = zitronensaures Eisenoxyd und Ammoniumferrizitrat = zitronensaures Eisenoxydammoniak, Ferrioxalat = oxalsaures Eisenoxyd, und seine Doppelsalze, deren Zusammensetzung und photographischen Eigenschaften von J. M. Eder und E. Valenta eingehend untersucht wurden.

I. Ferrioxalate.

In der Abhandlung „Zur Kenntnis der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze“ von Eder und Valenta (Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien 1880, Bd. 82, Oktoberheft) sind diese Verbindungen beschrieben und wir geben einen Auszug hieraus:

I. Ferrioxalat. $Fe_2(C_2O_4)_3$. Digeriert man eine Lösung von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtausschluß durch mehrere Tage mit überschüssigem, frisch gefällten Ferrihydroxyd, so bildet sich eine grünlichgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Sirup hinterläßt, welcher nicht zum Kristallisieren zu bringen ist. Es ist das normale Ferrioxalat $Fe_2(C_2O_4)_3$. Auch bei vollständigem Lichtausschluß ist die Lösung des Ferrioxalates nicht sehr beständig. Es genügt ein zwei- bis vierstündiges Erhitzen auf 100° C, um eine teilweise Reduktion des Eisenoxydes zu Oxydul zu bewirken. Dagegen hält sich die Lösung bei monate-

langem Aufbewahren bei 15—30° C gänzlich unverändert. Beim Vermischen einer Lösung von normalem Ferrioxalat mit ungefähr ebensoviel Oxalsäure, als sie schon enthält, geht die Farbe in eine hellgrüne über. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel durch das Entstehen eines sauren Ferrioxalates, welches ebenfalls nicht kristallisierbar ist, bedingt.

Das Ferrioxalat kommt in trockenem Zustand in den Handel, ist aber meistens in Wasser nicht völlig löslich, sondern erst beim Zusatz von Oxalsäure. — Für photographische Zwecke verwendet man in der Regel gebrauchsfertige Lösungen; ihre Herstellung wird im Kapitel Platindruck beschrieben.

II. Basische Ferrioxalate. Beim Vermischen von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat bildet sich beim längeren Stehen ein rotbrauner Niederschlag von basischem Ferrioxalat. Rascher erfolgt er nach Zusatz von Weingeist.

III. a) Normales smaragdgrünes Kalium-Ferrioxalat mit 3 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 + 6\ H_2O$. Dieses Salz bildet sich beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit soviel Kaliumoxalatlösung, daß die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. In reinerer Form entsteht es beim Vermischen von Ferrioxalat mit Kaliumoxalat. — Das Kalium-Ferrioxalat kristallisiert sehr leicht und kann deshalb leicht gereinigt werden. Es bildet prachtvolle, smaragdgrüne Kristalle. In Wasser ist es schwierig löslich. 1 Teil des Salzes braucht bei 17° C 15 Teile Wasser, bei 100° C 0,85 Teile Wasser zu seiner Lösung. Die wässerige Lösung ist (bei Lichtausschluß) in der Hitze sehr beständig; selbst drei Tage langes Sieden veranlaßt nicht einmal das spurenweise Entstehen von Ferrooxalat. Durch Ferrozyankalium wird das Kalium-Ferrioxalat blau gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag sofort wieder mit blauer Farbe auf.

b) Olivenbraunes Kalium-Ferrioxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_4 \cdot K_2 + 5\ H_2O$. Kristallisiert schwierig. Es ist in Wasser leicht löslich.

IV. Normales smaragdgrünes Natrium-Ferrioxalat. $Fe_3(C_2O_4)_3 \cdot Na_6 + 11\ H_2O$. Wird ähnlich wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. Die Darstellung durch Lösen von Ferrihydroxyd in saurem Natriumoxalat ist vorzuziehen, weil das beim Mischen von Eisenchlorid und Natriumoxalat sich bildende Chlornatrium vermöge der leichten Löslichkeit des Doppelsalzes nicht leicht von letzterem zu trennen ist. Das Salz kristallisiert in großen, prachtvoll smaragdgrünen Kristallen, welche luftbeständig sind. Es ist in Wasser leicht löslich. 1 Teil des Salzes löst sich bei 17° C in 1,69 Teilen Wasser, bei 100° C in 0,55 Teilen Wasser.

V. Normales Ammonium-Ferrioxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot (NH_4)_6 + 8\ H_2O$. Ähnlich wie das entsprechende Kalium- oder Natriumdoppelsalz hergestellt. Es kristallisiert in hellgrünen, luftbeständigen Kristallen, welche nicht leicht in solcher Größe wie das Natronsalz darzustellen sind. 1 Teil des Salzes erfordert bei 17° C 2,10 Teile Wasser, bei 100° C 0,29 Teile Wasser zu seiner Lösung.

II. Ferrizitrate.

Die Zitronensäure ist eine dreibasische Säure und bildet deshalb drei Reihen von Salzen. Das Ferrizitrat, das in der Pharmakopoe vorgeschrieben ist und das auch in der Photographie verwendet wird, ist in der Regel das völlig gesättigte Eisensalz. Wird eine Lösung von Zitronensäure bei 60° C mit frisch gefälltem Eisenhydroxyd gesättigt und die rotbraune Lösung eingetrocknet, so entsteht zitronen-

saures Eisenoxyd oder Ferrizitrat als amorphes Salz von der Formel $Fe(C_6H_5O_7) + 1{,}5\ H_2O$; es ist im Wasser leicht löslich. Es wird in der Regel in dünnen Schichten auf Porzellan getrocknet und bildet dann rotbraune Schuppen. Beim andauernden Kochen zersetzt es sich und bildet Oxydulsalz (Ferrosalz).

Bei manchen photographischen Verfahren erweisen sich aber einfach oder zweifach saure Zitrate als lichtempfindlicher.

Herstellung von Ferrizitrat.

Als Ausgangsprodukt dient der kristallisierte Eisenvitriol, der durch Kochen mit Schwefelsäure und Salpetersäure oxydiert und in Ferrisulfat übergeführt wird. — Da die Ferrizitrate auch in der Medizin Verwendung finden, so enthalten die Pharmakopoen Deutschlands [1]), der Schweiz, Englands usw. genaue Vorschriften zu ihrer Herstellung. Man verwendet sie auch in der Photographie, obschon man andere Eigenschaften verlangt (Lichtempfindlichkeit) als in der Pharmazie. Die pharmazeutischen braunen Ferrizitrate oder die braunen Ammoniumdoppelsalze sind basisch, während in der Photographie häufig die empfindlicheren sauren Zitrate verwendet werden.

Die Ferrizitrate dürfen ebensowenig, wie alle anderen organischen Ferrisalze mit Ferrosalzen verunreinigt sein. Man prüft sie mit roter Blutlaugensalzlösung, mit der sie keinen blauen Niederschlag geben dürfen. Verunreinigungen mit Ferrisalz entstehen durch zu große Wärme bei der Herstellung oder durch Zutritt von Licht. — Man reinigt solche ferrosalzhaltige Lösungen durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumpermanganatlösung, wie auf Seite 6 u. 36 beschrieben ist. — Gemische von Ferrisalzen mit Silbernitrat (Kallitypie) erwärmt man in wässeriger Lösung mehrere Stunden lang, wobei unter Ausscheidung von Silber die Oxydation der Ferroverbindungen erfolgt (s. S. 99).

Das braune Ferrizitrat kann man sowohl mittels käuflichen trockenen Ferrisulfats (schwefelsaurem Eisenoxyd) oder Ferriammoniumsulfat (Eisenammoniakalaun), Eisenchlorid als auch mit Eisenvitriol herstellen, der aber zuvor durch Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure oxydiert, also in Ferrisulfat übergeführt wurde. In allen Fällen wird durch Zusatz von Ätzammoniak dann das Eisenhydroxyd ausgefällt, um in Zitronensäure gelöst zu werden.

a) Wenn man vom Eisenvitriol ausgeht, ist der Arbeitsgang der folgende: Es werden 70 g krystallisierter Eisenvitriol (Ferrosulfat) mit 70 ccm Wasser übergossen und 13 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure und 20 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,185 zugesetzt. Man erhitzt in einer offenen Porzellanschale, bis keine roten Dämpfe entweichen und die Flüssigkeit nicht mehr schwarz erscheint. Ein Tropfen der Lösung wird nun mit Ferrozyankalium geprüft; wenn sich ein blauer Niederschlag bildet, müssen einige Tropfen Salpetersäure dazugegeben werden, und es muß neuerdings gekocht werden, bis das ganze Ferrosulfat in Ferrisulfat umgewandelt ist. Diese Lösung wird mit 1 Liter Wasser verdünnt und dann mit 155 g 10 proz. Ätzammoniak (spez. Gew. 0,96) vermischt mit gleichen Teilen Wasser im geringen Überschuß versetzt (unter stetigem Umrühren); es muß ein leichter Überschuß von Ammoniak vorwalten, was durch den Geruch zu erkennen ist. Dies Gemisch bleibt mehrere Stunden, unter zeitweiligem Umrühren stehen und wird dann abfiltriert. Wenn alle Flüssigkeit durchgeronnen ist, wird der Niederschlag von Eisenhydroxyd mit destilliertem Wasser gewaschen, bis die durchgeronnene Flüssigkeit mit Chlorbarium keinen Niederschlag

1) s. Hager, Handbuch der pharmazeutischen Praxis 1876, I, S. 1057. — Eugen Dietrich, Neues pharmazeutisches Manual, Berlin 1909, S. 188.

mehr gibt. Der gewaschene Niederschlag von Ferrihydroxyd wird mit einer Lösung von 50 g kristallisierter Zitronensäure in 250 ccm destilliertem Wasser übergossen und unter öfterem Schütteln etwa zwei Tage lang an einem dunklen Orte stehen gelassen, wobei sich die Zitronensäure mit dem Eisenhydroxyd absättigt und ein Teil desselben als Niederschlag ungelöst bleibt. Man kann diese Sättigung auch durch gelindes Erwärmen wesentlich beschleunigen. Dann wird filtriert.

b) Wenn man vom käuflichen, reinen, trockenen Ferrisulfat ausgeht, gestalten sich die Manipulationen einfacher. Man löst dieses in soviel destilliertem Wasser, daß eine Lösung vom spez. Gew. 1,318 entsteht. Von dieser Ferrisulfatlösung entsprechen 175 g einer Menge von 70 g kristallisiertem Eisenvitriol. Sie kann somit ohne weiteres mit 1 Liter Wasser verdünnt und in der oben beschriebenen Weise mit Ammoniak gefällt und gewaschen werden. Auch die Sättigung der 25 g Zitronensäure mit diesem Eisenhydroxyd erfolgt in ganz derselben Weise, wie sub a) angegeben.

Die nach a) oder b) hergestellte Ferrizitratlösung wird (am besten in einem Vakuumapparat bei gelinder Wärme, die 50° C nicht übersteigen soll) bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft, auf Porzellan- oder Glasplatten oder Schalen in dünner Schicht aufgegossen und an einem lauwarmen Orte (ungefähr 38° C) getrocknet. Sie bildet rotbraune Blättchen und entspricht dem Ferrizitrat der Pharmakopoe.

III. Herstellung gebrauchsfähiger Lösung von Ferrizitratlösung zu Eisen-Silber-Kopierpapier.

In der Lichtpauserei gibt Ferrizitrat in gewissen Fällen gute Lichtpausen mit weißen Färbungen, beim Eisen-Silber-Kopierverfahren tiefbraune Färbungen mit großen Kontrasten, jedoch mit geringerer Empfindlichkeit als das Ferriammonium-Doppelsalz besitzt.

Zur Herstellung einer für photographische Zwecke gebrauchsfertigen Lösung von Ferrizitrat werden 500 g kristallisiertes Ferriammoniumsulfat (sog. Eisenammoniak-Alaun) in feinst gepulvertem Zustande in einem hohen geräumigen Glaszylinder mit 200 ccm Ätzammoniak vom spez. Gew. 0,91 und ebensoviel Wasser übergossen und während längerer Zeit gut umgerührt. Sollte die Flüssigkeit dann nicht mehr nach Ammoniak riechen, so wird noch etwas Ammoniak zugefügt und wieder umgerührt. Der entstandene Niederschlag wird mit Wasser so lange durch Dekantieren gewaschen, bis rotes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird. Der gewaschene, möglichst vom überstehenden Wasser befreite Niederschlag wird mit 220 g Zitronensäure versetzt und unter gelindem Erwärmen im Wasserbade zur Auflösung gebracht, so daß schließlich das Gesamtvolumen von 760 ccm entsteht. Dies erreicht man durch Zusatz von Wasser oder durch Eindampfen im Wasserbad. Sollte die Lösung des Eisenhydroxyd-Niederschlages im Wasserbade unvollständig sein, so wird noch eine kleine Menge von Zitronensäure zugesetzt.

IV. Herstellung von Ferriammoniumzitrat.

Die in der organischen Chemie angeführten drei typischen Salze des Ferriammoniumzitrates haben (nach Rother) folgende Zusammensetzung:

$$Fe\,(C_6H_5O_7)\cdot(NH_4)_3(C_6H_5O_7)$$
$$Fe\,(C_6H_5O_7)\cdot(NH_4)_2(C_6H_6O_7)$$
$$Fe\,(C_6H_5O_7)\cdot(NH_4)\cdot(C_6H_7O_7).$$

Jedoch entsprechen die im Handel befindlichen und die in der Pharmakopoe verwendeten Ferriammoniumzitrate nicht diesen Typen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das braune Doppelsalz Ammoniumferrizitrat ist stets basisch und hat entweder die Formel $(C_6H_5O_7)_3 \cdot Fe_2 \cdot (NH_4)_3$ oder $4\,Fe\,C_6H_5O_7 \cdot 3\,(NH_4)_3 \cdot C_6H_5O_7 \cdot 3\,Fe(OH)_3$. (Valenta), d. i. ein basisches Salz. Es ist im Wasser leicht löslich. — Außerdem kommt ein grünes Ammoniumferrizitrat im Handel vor, welches sich vom braunen durch seine Zusammensetzung unterscheidet. Es wird von Merck in Darmstadt u. A. erzeugt, hat nach Valentas Analyse die Formel $5\,FeC_6H_5O_7 \cdot 2\,(NH_4)_3 \cdot C_6H_7O_7 \cdot NH_4 \cdot C_6H_7O_7 + 2\,H_2O$ und liefert lichtempfindlichere Schichten (bei der Zyanotypie) als das braune Doppelsalz (Eders Jahrb. f. Phot. 1898, S. 448; Phot. Korresp. 1898, S. 77).

I. Braunes Ferriammoniumzitrat.

Es gibt eine Anzahl verschiedenartig zusammengesetzter Doppelsalze des Ferrizitrates mit neutralem oder saurem Ammoniumzitrat. Auch schwankt der Gehalt an Eisen je nach der Herstellungsart.

Das neutrale braune Ferriammoniumzitrat erhält man im Anschlusse an das vorhin beschriebene Ferrizitrat.

Man geht gleichfalls von 70 g kristallisiertem Eisenvitriol (Methode a) oder von einer entsprechenden Menge Ferrisulfat (Methode b) aus, fällt mit Ammoniak und sättigt eine Lösung von 200 g Zitronensäure gelöst in 200 ccm Wasser mit dem gewaschenen Niederschlag dieses Ferrihydroxydes. Zu der gesättigten filtrierten Lösung werden neuerdings 25 g Zitronensäure in 30 ccm Wasser gelöst und dann mit Ammoniak bis zu dessen ganz geringem Überschuß versetzt. Diese Lösung wird (am besten in einem Vakuumapparat) zur Sirupkonsistenz eingedampft und in dünner Schicht auf Porzellan- oder Glasschalen an einem lauwarmen Ort getrocknet.

Bei dieser Darstellungsart der Pharmakopoen wird durch den mehr oder weniger großen Überschuß von Ammoniak Ferrihydroxyd erzeugt, das aber bei Gegenwart von Ammoniak bekanntlich nicht als Niederschlag gefällt wird, sondern als klar rotbraune Flüssigkeit erscheint. Die Pharmakopoen der verschiedenen Staaten weichen aber in der Herstellungsweise untereinander ab.

Da aber alle mit basisch sind, so verhalten sie sich alle ähnlich. Sie geben mit rotem Blutlaugensalz gut haltbare Gemische, die kontrastreiche Zyanotypien geben, aber weniger empfindlich sind als diese Präparate saurer Ferriammoniumzitrate.

Wenn man aber diese Doppelsalze mit saurem Ammoniumzitrat herstellt und die freie Zitronensäure nur zum Teil mit Ammoniak neutralisiert (z. B. in obiger Vorschrift schließlich noch 25 g Zitronensäure zusetzt), so kommt man zu Präparaten mit größerer Lichtempfindlichkeit, womit in der Regel eine geringe Verminderung der Kontraste verbunden ist.

Auch das grüne Ammoniumferrizitrat wird nach diesen Gesichtspunkten hergestellt.

Sowohl das Ferrizitrat als die Ferriammoniumzitrate sind hygroskopisch und werden an der Luft unter mäßigem Zerfließen feucht. Man bewahrt sie deshalb im Bedarfe einer besonders langen Aufbewahrungsfrist in gut verschlossenen kleinen Flaschen in Weißblechkästen, auf deren Böden sich gebrannter Kalk befindet, auf. — Selbstverständlich ist Tageslicht auszuschließen.

Ferrizitrate, die durch zu starkes Erhitzen oder durch Licht partiell zu Ferrosalz reduziert sind, wodurch die Weißen der Zyanotypien leiden, können durch Zusatz von Kaliumpermanganatlösung (bis die Rotfärbung nicht mehr rasch verschwindet) zu Oxyd regeneriert werden.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Herstellung von grünem Ferriammoniumzitrat für photographische Zwecke.

Ein saures, grünes Ferriammoniumzitrat erhält man in nachfolgender Weise:

Es werden 500 g Ferriammoniumsulfat genau nach der oben angegebenen Methode mit 200 ccm Ammoniak und gleichviel Wasser übergossen, der Niederschlag von Ferrihydroxyd gewaschen und durch Zusatz von 220 g Zitronensäure zur Lösung gebracht. Diese Lösung enthält dann Ferrizitrat. Zu dieser Lösung werden dann noch 136 g Zitronensäure eingetragen und zu der braungrünen Flüssigkeit 108 cm Ammoniak vom spez. Gew. 0,91 gegeben, wodurch die Bildung des grünen Ferriammoniumzitrates herbeigeführt wird. Man läßt etwa einen Tag im Finstern stehen und dampft im Vakuumapparat bei einer 50° C nicht übersteigenden Temperatur zur Sirupkonsistenz ein und bringt das Salz (wie oben angegeben) in Lamellenform.

II. Photochemische Zersetzung der Lösungen von Eisenverbindungen.

Viele Ferriverbindungen werden im Lichte mehr oder weniger rasch zu Ferroverbindungen reduziert; diese oft sehr energisch vor sich gehende photochemische Reaktion wird zu mannigfachen photographischen Verfahren verwertet, insbesondere zu Lichtpaus- und Kopierverfahren. Allerdings liegen nicht immer reine Lichtreaktionen vor, sondern meistens beschleunigt das Licht die auch im Dunkeln oder durch Wärmewirkung sebsttätig verlaufenden Reduktionsprozesse, die mitunter z. B. bei den Ferrioxalaten sowie den Tartraten im Dunkeln rasch genug verlaufen, um unter Umständen die Haltbarkeit des Photomaterials zu beeinträchtigen, während andere (weniger empfindliche, wie die Ferrizitrat-Doppelverbindungen) sich durch große Haltbarkeit auszeichnen. Die genaue Kenntnis dieser Verhältnisse ist für den Fabrikanten von Lichtpauspapieren von großer Bedeutung.

Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferrisalze im Lichte berichtete Eder[1]) in der Akademie der Wissenschaften in Wien am 15. Juli 1880:

Eisenchlorid ist sowohl im festen wie im gelösten Zustande unveränderlich im Lichte, Gemenge desselben mit gewissen organischen Substanzen werden aber im Lichte rasch zu Eisenchlorür reduziert.

---

1) Eder, Über die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferrisalze im Lichte. (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. Wien. II. Abt. 1880. Oktober-Heft.). — Neuere Untersuchungen von G. Kronfeld und E. Menke (Hauptversammlung d. Deutschen Bunsen-Gesellschaft, 1928. Phot. Industrie, 1928, S. 671; Zeitschr. f. angewandte Chemie. 1928. S. 886); die Reaktion verläuft nicht der eingestellten Energie proportional, sondern ihrer Quadratwurzel. Gegenwart von Ferrosalz wirkt hemmend.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde schon vor mehr als 200 Jahren an einer mit Äther vermischten Eisenchloridlösung gemacht, welche damals unter dem Namen Bestuscheffsche Nerventinktur bekannt war[1]); dieselbe verliert im Lichte ihre gelbe Farbe. Gehlen untersuchte im Jahre 1804 diese Erscheinungen genauer und erkannte, daß das Eisenchlorid zu Chlorür reduziert wird, indem ein Teil Chlor frei wird und etwas Chloräther bildet.

Poitevin fand, daß ein Gemisch von Eisenchlorid mit Weinsäure, Glyzerin, Alloxantin, insbesondere aber das erstere im Lichte leicht Eisenchlorür bildet. Das belichtete Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure untersuchte Eder weiter und fand neben Eisenchlorür und Salzsäure noch ein wenig Ameisensäure auf; bei längerer Belichtung entweicht Kohlensäure.

Ein wässeriges Gemisch von Eisenchlorid und Zitronensäure wird im Lichte weniger leicht zersetzt als das mit Weinsäure. Am lichtempfindlichsten fand Eder das Gemisch mit Oxalsäure, welches sämtliche hier erwähnte Substanzen an Lichtempfindlichkeit übertrifft. Marchand hat demnach eine glückliche Wahl getroffen, als er ein Gemenge von gleichen Äquivalenten Eisenchlorid und Oxalsäure zur Konstruktion seines „Photantitupimeters“ benutzte, bei welchem aus der Menge der im Lichte entwickelten Kohlensäure auf die Intensität des Lichtes geschlossen wurde. Dieses Gemisch wird hauptsächlich durch die blauen, dann durch die violetten Strahlen des Spektrums zersetzt, jedoch äußert selbst Gelb und Rot noch eine schwache Wirkung. Selbst die längere Einwirkung von Gaslicht bewirkt schon die Reduktion. — Enthält das mit Oxalsäure gemischte Eisenchorid Salpetersäure, so mischt sich der im Lichte ausgeschiedenen Kohlensäure Stickoxyd bei.

Eine wässerige Lösung von Ferrioxalat zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2(Fe \cdot C_2O_4) + 2CO_2$$

denn neben Ferrooxalat und Kohlensäure fand Eder kein andres Zersetzungsprodukt (Ameisensäure, Kohlenoxyd) auf. Diese Zersetzung beobachtete zuerst Döbereiner im Jahre 1831[2]), später wurde sie von Suckow[3]), Draper[4]) und Reynolds[5]) weiter

1) s. Eder, Geschichte der Photographie, 1905. W. Knapp in Halle.
2) Schweigg.: Journ. Bd. LXII, S. 90.
3) Über die chemischen Wirkungen des Lichtes, 1832, S. 27.
4) Philos. Mag. 1857, Bd. LI, S. 161; Dingler, Polytech. Journ., Bd. CXLVI, S. 29.
5) British Journ. of Photography, 1861, S. 9.

untersucht. Als besonders wirksam erwies sich der indigoblaue Teil des Spektrums. Eder überzeugte sich durch einige Versuche, daß bei allen diesen Lösungen die im Lichte reduzierte Menge von Eisenchlorür bei steigender Konzentration und Temperatur bedeutend wächst.

Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäure sowie das Ferriazetat und Formiat sind lichtbeständig.

Bei den basischen Ferrioxalaten konnte Eder keine Zersetzung im Lichte beobachten.

Das Kalium-Ferrioxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl im festen Zustande, wie in wässeriger Lösung eine rasche Veränderung im Lichte, was zuerst Bussy[1]) im Jahre 1838 beobachtete. Im Anschlusse an die von Eder und Valenta gemachte Untersuchung über das Ferrioxalat und seine Doppelsalze wurde dieses Verhalten von ihnen näher geprüft. Die Kristalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz. Die Lichtwirkung setzt sich aber nur sehr allmählich ins Innere fort, wahrscheinlich weil die sich bildende gelbe Kruste das Eindringen von aktinischem Licht erschwert. Nach lange andauernder Lichtwirkung zerfallen die Kristalle.

Die gepulverten Salze werden viel schneller ockergelb und enthalten dann, neben unzersetztem Salze, Ferrooxalat und, sobald Luft hinzutreten konnte, kleine Mengen von basischem Ferrioxalat, welche beiden letzteren beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleiben.

Die wässerige Lösung des Kalium-Ferrioxalates zersetzt sich im Licht rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluß von Luft geht der Prozeß nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 = 2\,Fe\,C_2O_4 + 3\,K_2 \cdot C_2O_4 + 2\,CO_2$$

vor sich. Ein Teil des Ferrooxalates scheidet sich kristallinisch aus, ein Teil aber bleibt in dem Kaliumoxalat als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Produkten noch basisches Ferrioxalat, welches sich als flockige rotbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein sekundäres Produkt zu betrachten und rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferrooxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, in dem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet.

1) Journ. de Pharm, 1838. — Journ. f. prakt. Chem., Bd. XVI, S. 345.

Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferrioxalat.

Auch die zitronensauren und weinsauren Eisenoxydsalze werden im Lichte reduziert. Das Ferrizitrat geht im Lichte anfangs ohne Gasentwicklung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferritartrates scheidet Ferrotartrat als grünes kristallinisches Pulver aus.

Ammonium-Ferrizitrat wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benutzt[1]).

Bei einigen Eisensalzen bestimmte Eder die Größe der photochemischen Zersetzung im weißen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen ausdrückendes Verhältnis der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalentem Salzgehalt belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach Eders Methode mittels Silbernitrat[2]) quantitativ bestimmt. Zur Kontrolle wurden kolorimetrische Proben mit Ferrizyankalium vorgenommen.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässerige Lösung von gleichen Molekülen Eisenchlorid und Oxalsäure reduziert. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Konzentration, daß sie 0,75 Proz. Eisen enthielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte entstandene Menge Eisenoxydul (resp. Eisenchlorür) =100 gesetzt.

Größe der photochemischen Zersetzung von wässerigen Lösungen mit gleicher Belichtung und bei 17 bis 20 Grad C (nach Eder).

Eisenchlorid + Oxalsäure . .	100	Ammonium-Ferritartrat . . .	80
Ferrioxalat	89	Ammonium-Ferrizitrat . . .	15
Ammonium-Ferrioxalat . . .	80	Eisenchlorid + Zitronensäure	19
Kalium-Ferrioxalat	78	Eisenchlorid + Weinsäure . .	25
Ferritartrat	80		

1) „On the Action of the Solar Spectrum", Phil. Transact. 1842. Auch Photogr. Archiv. 1864. S. 467.

2) Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch. Wien 1880. Januarheft. Diese analytische Methode besteht in dem Zusatze von neutralem Kaliumoxalat zu dem Gemisch von Ferri- und Ferrosalz, wobei die komplexe Kaliumferrooxalat-Verbindung entsteht, die sehr kräftig Silbersalze reduziert und nach dem Zusatz von Silbernitrat quantitativ die entsprechende Menge metallisches Silber fällt, aus der die Menge des im Lichte entstandenen Ferrosalzes berechnet wird.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Daraus ergibt sich (Eder):

1. Daß im allgemeinen die Ferrisalze mit Oxalsäure oder Weinsäure im Lichte leichter reduziert werden als mit Zitronensäure. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, daß die Oxalsäure und Weinsäure leichter oxydierbar sind als Zitronensäure, und durch die Reduktion des Ferrisalzes ist ja eine Oxydation der organischen Säure bedingt.

2. Daß das Ferrioxalat im Lichte leichter zersetzbar ist als seine Alkalidoppelsalze und daß von den letzteren das Kaliumdoppelsalz die geringste Zersetzung erleidet. Es ist bemerkenswert, daß größere oder geringere Beständigkeit der Salze gegen das Licht in diesem Falle mit dem Verhalten gegen erhöhte Temperatur parallel läuft, denn durch bloße Erwärmung bei Lichtausschluß wird nur das Ferrioxalat, nicht aber dessen Doppelsalze reduziert.

3. Daß das Chlor vom Eisenchlorid im Lichte bei Gegenwart von Oxalsäure und Zitronensäure leichter abgespalten wird als der Sauerstoff des betreffenden Eisenoxydsalzes. — Dagegen findet bei Gegenwart von Weinsäure das Umgekehrte statt.

4. Mit Rücksicht auf den soeben erwähnten Punkt geht hervor, daß die variable photochemische Zersetzung der Chloride und Oxyde im Lichte nicht mit der Affinität des Chlor und Sauerstoffes zum Eisen in Zusammenhang gebracht werden kann, da je nach der Natur der anwesenden organischen Substanz bald das Chlor, bald der Sauerstoff des Eisens leichter im Lichte abgespalten wird.

Betrachtet man die Eigentümlichkeit des Eisenchlorides, Uranchlorides, Urannitrates, sowie des Quecksilberchlorides, sich in wässeriger Lösung am Lichte nicht oder äußerst wenig zu zersetzen, näher und berücksichtigt man die Tatsache, daß diese Körper in Berührung mit Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Zucker, Zellulose usw. sich am Lichte rasch verändern, während doch die genannten organischen Stoffe für sich ebenfalls nicht oder wenig lichtempfindlich sind, so ergibt sich:

5. Daß Gemenge von mehreren nichtempfindlichen Substanzen die Eigenschaft einer großen Lichtempfindlichkeit besitzen können (ohne daß sie eine neue Verbindung eingehen), wenn nur der eine austretende Bestandteil mit einem anderen beigemengten in eine chemische Aktion einzutreten vermag.

Die erwähnten Beispiele zeigen, daß nicht einmal immer eine so große Verwandtschaft des Chlor zu dem beigemengten organischen

Bestandteile notwendig ist, als sie H. W. Vogel für einen „chemischen Sensibilisator“ bei Silberverbindungen verlangt. Es dürfte vielmehr die Definition eines Sensibilisators für eine Reihe von Körpern dahin auszudehnen sein, daß nicht allein jene Körper, welche Chlor usw. überhaupt zu binden vermögen, Sensibilisatoren sind, sondern auch jene Substanzen, welche das im Lichte ausgeschiedene Chlor usw. in statu nascendi wenigstens durch Vermittlung des Lichtes zu binden, beziehungsweise mit ihm in eine chemische Aktion zu treten vermögen. Sonst läßt sich die große sensibilisierende Wirkung der erwähnten organischen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen und der bei den erwähnten photochemischen Prozessen statthabenden großen Verdünnung, Chlor usw. nicht in nennenswerter Weise zu binden vermögen, auf Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat usw. nicht genügend erklären.

Setzt man eine Eisenchlorid + Oxalsäurelösung und zugleich eine Quecksilberchlorid + Oxalsäurelösung von äquivalenter Konzentration dem weißen Tageslichte aus, wägt das aus letzterer gefällte Quecksilberchlorür direkt und bestimmt in ersterer das Eisenoxydul durch aufeinanderfolgendes Vermischen mit Quecksilberchlorid, Sodalösung und Salzsäure, wobei Quecksilberchlorür ausgeschieden und gewogen wird, so ergibt sich:

6. Daß in einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure im Lichte eine merklich größere äquivalente Menge Eisenchlorür gebildet wird, als in dem Gemenge von Quecksilberchlorid und Oxalsäure Quecksilberchlorür entsteht. Die molekulare Zersetzung im Lichte ist bei Eisenchlorid + Oxalsäure größer als bei Quecksilberchlorid + Oxalsäure und auch größer als bei Quecksilberchlorid + Ammoniumoxalat. Dieses Verhalten ist bemerkenswert, weil das Chlor an Eisen fester als an Quecksilber gebunden ist und im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen dennoch das erstere leichter als das letztere zersetzt wird. In diesem Falle läuft die Zersetzlichkeit der Verbindungen in weißem Lichte durchaus nicht mit der größeren oder geringeren Affinität der Komponenten dieser Verbindungen parallel.

Da in diesen Fällen die Absorption der lichtempfindlichen Lösungen der einzelnen Teile des Sonnenspektrums eine verschiedene ist und die photochemische Zersetzung mit der Absorption eng zusammenhängt, so erscheint es geboten, die relative quantitative Zersetzung dieser Salze in den verschiedenen Spektralzonen zu untersuchen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, welche die relative Größe der Zersetzung der Eisensalze im Lichte ausdrücken, haben ihre volle Gültigkeit bei Lösungen von 1 bis 5 Proz. Eisenchlorid oder der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Konzentration steigt die Lichtempfindlichkeit im allgemeinem und zugleich vermindern sich die Differenzen der aus den verschiedenen Lösungen als unlöslich ausgeschiedenen Quantitäten von Ferrioxalat.

Sehr auffallend verschieden von den wässerigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu konstatieren, wurde Papier mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mehrere Streifen zugleich unter einem Vogelschen Papier-Photometer, welches sich zu solchen Versuchen vortrefflich eignet, belichtet. Hierauf wurde es in eine Ferrizyankalium-Lösung getaucht, wodurch die „Lichtgrade" in blauer Farbe sichtbar wurden. Auch bei dieser Versuchsreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war Ferrioxalat, dann folgte das Ammonium- und Natrium-Ferrioxalat und noch weniger war das Kalium-Ferrioxalat zersetzt worden. Die Differenzen der Empfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so groß, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz waren fast gleich empfindlich. Dem Natrium-Ferrioxalat zu photographischen Arbeiten (Zyanotypie, Chrysotypie usw.) ist der Vorzug vor anderen Doppelsalzen des Ferrioxalates zu geben, weil es sehr schön kristallisiert, sehr lichtempfindlich und leicht in Wasser löslich ist.

Wo es tunlich erscheint, wird ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure anzuwenden sein, weil es die größte Lichtempfindlichkeit besitzt. Eisenchlorid mit Weinsäure oder Zitronensäure ist auch nach dem Trocknen auf Papier weniger empfindlich als mit Oxalsäure, aber der Unterschied ist bei weitem nicht so stark wie in wässerigen Lösungen (E.).

Lichtempfindlichkeit von malonsauren, milchsauren, äpfelsauren und anderen Ferriverbindungen.

Es gibt noch viele andere lichtempfindliche Ferriverbindungen oder Gemische von Ferrichlorid mit organischen Säuren außer den

oben genannten, z. B. Malonsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Mandelsäure (Benrath, Eders Jahrbuch f. Phot. 1911, S. 393; 1912, S. 402, ferner Alfred Benrath, Lehrbuch der Photochemie, Heidelberg, 1912).

Die Umsetzung (Reduktion) von Eisenchloridlösungen mit beigemischten organischen Oxykarbonsäuren im Lichte geht verschieden schnell vor sich.

Die Umsetzungszeiten für Eisenchloridlösung mit nachstehenden organischen Säuren stehen nach Benrath in folgenden Verhältnissen:

Eisenchlorid	mit	Äpfelsäure	Umsetzungszeit	1
,,	,,	Zitronensäure	,,	1,68
,,	,,	Milchsäure	,,	1,81
,,	,,	Weinsäure	,,	2,47
,,	,,	Mandelsäure	,,	3,57

(Diese Angabe über die geringere Empfindlichkeit der Weinsäure gegenüber der Zitronensäure steht im Widerspruch mit Eders Beobachtungen.)

Lichtempfindlich sind ferner Ferritrichlorazetat und Ferripentachlorpropionat (Plotnikow, Allgem. Photochemie, 1920, S. 319). Das Ferrisalz der Diglykolatferrisäure, das durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Glykolsäure und Herstellung des Ammoniumdoppelsalzes erzeugt wird, gibt gemischt mit Ferrizyankalium ein sehr lichtempfindliches Zyanotyppapier, aber mit sehr geringer Haltbarkeit (E. Valenta, Phot. Korr. 1916, S. 236).

Lichtempfindliche Papiere mit Eisenkarbonyl.

Eisenkarbonyl ($Fe(CO)_5$) gibt lichtempfindliche Schichten, die zur Erzeugung von photographischen Bildern geeignet sind (D. R. P. Nr. 416995 vom 10. August 1924 für W. Frankenburger und Bad. Anilin- und Sodafabrik). Man überzieht damit Papier, läßt in der Dunkelkammer trocknen, kopiert am Licht und fixiert mit Benzol, Wasser, Alkohol oder Benzin. Das Bild ist braun auf weißem Grunde. Behandeln mit Ferrozyankalium gibt blaue, mit Gallussäure schwarze Farbe. („Phot. Ind.“, 1926, S. 19.)

Verhalten von Ferrizyankalium und Gemischen desselben mit anderen Substanzen gegen Licht.

Daß eine wässerige Lösung von Ferrizyankalium im Lichte unter Bildung eines blauen Niederschlages und von Ferrozyankalium zersetzt wird, ist bekannt. Zum Studium dieser Lichtreaktion setzte Eder[1]) Lösungen von verschiedener Konzentration in ver-

1) Eder, Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. Wien. II. Abt. 1885. Juli).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

schlossenen Flaschen drei Monate lang der Einwirkung des wechselnden Sonnen- und Tageslichtes aus und ließ in unmittelbarer Nähe eine andere Probe derselben Lösungen vor Licht geschützt stehen. Die Lösung wird anfangs dunkelbraun, später blau.

Nach dieser Zeit hatte sich ein blauer Niederschlag von Berlinerblau gebildet, neben Ferrozyankalium und freier Blausäure. Das Berlinerblau war als sogenanntes „lösliches Berlinerblau“ vorhanden; wenn man es auf einem Filter sammelt und wäscht, so beginnt sich das Filtrat blau zu färben, sobald die Salze größtenteils entfernt sind. Zur quantitativen Bestimmung wurde gegen Ende der Operation mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung gewaschen und schließlich mit Alkohol; dann wurde der Niederschlag bei 100° C getrocknet und gewogen.

Das Ferrozyankalium wurde im Filtrat, das neutral reagierte, durch Fällen mit Bleiazetat und Titrieren des gefällten Ferrozyanblei mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Das Entstehen von Blausäure in belichteter Ferrizyankaliumlösung macht sich durch den Geruch schon bemerkbar. Alte belichtete Lösungen entwickeln schon beim Erwärmen auf 60° C viel Blausäure, frische dagegen sehr wenig; desgleichen geben erstere beim Destillieren mit Natriumbikarbonat leicht nachweisbare Mengen Blausäure im Destillat, letzteres nur bedeutend geringere Quantitäten.

Die Quantität der Zersetzungsprodukte bestimmte Eder in 150 ccm von folgenden verschiedenen konzentrierten Lösungen:

Eine 8proz. Ferrizyankaliumlösung schied aus: 0,041 g Berlinerblau und 0,703 g Ferrozyankalium.

Eine 4proz. Ferrizyankaliumlösung schied aus 0,017 g Berlinerblau und 0,432 g Ferrozyankalium.

Eine 1proz. Ferrizyankaliumlösung schied aus: 0,023 g Berlinerblau und 0,322 g Ferrozyankalium.

Daraus geht hervor, daß im Lichte auf je 1 Gewichtsteil Berlinerblau 7 bis 25 Gewichtsteile Ferrozyankalium (nebst Blausäure) gebildet werden. Eine 1proz. Lösung zersetzt sich relativ rascher als eine 8proz. Lösung.

Gemische von Ferrizyankaliumlösung mit Zucker oder oxalsauren Salzen zersetzen sich schneller im Lichte. Eine Lösung (150 ccm), welche enthielt:

8 Proz. Ferrizyankalium + 8 Proz. Zucker gab 0,092 g Berlinerblau und 1,032 g Ferrozyankalium.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

1 Proz. Ferrizyankalium + ½ Proz. Ammoniumoxalat gab ? g Berlinerblau und 0,64 g Ferrozyankalium.

8 Proz. Ferrizyankalium + 4 Proz. Ammoniumoxalat gab ? g Berlinerblau und 0,528 g Ferrozyankalium.

Es zersetzten sich diese Gemische also in derselben Zeit rascher als ein reines Ferrizyankalium. Daß die 1proz. Lösung bei der Analyse einen größeren Gehalt an Ferrozyankalium gab, mag an einer Ungenauigkeit der Bestimmung liegen.

Ferrizyankalium + Kaliumzitrat verhält sich dem Gemisch mit Oxalat ähnlich.

Gelöstes Ferrizyankalium + Bleiazetat gibt im Lichte einen blauweißen Niederschlag von Ferrozyanblei, welches mittels unterschwefligsaurem Natron extrahiert werden kann, neben Berlinerblau.

Ferrizyankalium + Uranoxydsulfat ist lichtempfindlicher als das vorige Gemisch; es gibt einen rotbraunen Niederschlag, welcher viel Ferrozyanuran enthält.

Ferrizyankalium + Quecksilberchlorid ist viel lichtempfindlicher als jedes allein; es bildet Quecksilberchlorür, Berlinergrün und Blausäure.

Chemische Lichtreaktion von Ferrizyankalium.

Die photochemische Zersetzung von Ferrizyankalium im Lichte geht nach Robert Schwarz und Tede[1]) nach folgenden Formen vor sich:

1. $K_3Fe(CN)_6 + 3\,H_2O + \text{Licht} = Fe(OH)_3 + 3\,KCN + 3\,HCN$,
2. $2\,CN' + 2\,Fe(CN)_6''' + \text{Licht} = (CN)_2 + 2\,Fe(CN_6)''''$,
3. $4\,K_3Fe(CN)_6 + 3\,H_2O = 3\,K_4Fe(CN)_6 + 3\,KCN + {}^3/_2\,(CN)_2$ (summar. Verlauf),
4. $K_3Fe(CN)_6 + H_2O = K_2[Fe(CN)_5OH_2] + KCN$ (Nebenreaktion).

Da sich dabei Kaliumferrozyanid bildet, so kann man die Zersetzung von Ferrizyankalium auf Papier im Spektrum durch Waschen mit Eisensalz sichtbar machen. Man bekommt ein schönes Spektrumbild. (Vergl. S. 21).

Eine andere Anschauung über die Zersetzungsvorgänge des Ferrizyankaliums im Lichte gibt Satoyasu Jimori (s. die sehr eingehende Abhandlung „Bildung von Äquopentazyaneisensalz in der wässerigen Lösung von Hexazyaneisensalz und sukzessive Dissoziation letzteren Salzes“ in Zeitschr. f. anorganische Chemie. 1927. Bd. 176, S. 146).

---

1) Berliner Berichte, 1927, Bd. 60, S. 69.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Relative Lichtempfindlichkeit von Ferrizyan-, Nitroprussid- und anderen Eisenverbindungen (Eder).

Gelöstes Ferrizyankalium ist weniger lichtempfindlich als Ferrizyanammonium. Beide sind bei Lichtabschluß sehr lange haltbar. Ferrizyanwasserstofflösung bläut sich auch im Dunklen, aber rascher am Lichte.

Reines Ferrizyaneisen verhält sich gegen Licht wie ein Gemisch von Ferrizyankalium und Eisenalaun. Letzteres zersetzt sich im Dunklen allmählich unter Bildung von Berlinerblau und Blausäure; im Lichte geht der Prozeß jedoch viel schneller vor sich.

Ferrizyankalium und Eisenchlorid (gleiche Moleküle) sind auch bei Lichtabschluß sehr unbeständig. Anfangs bildet sich Berlinerblau, später (nach dreimonatlicher Lichtwirkung) Berlinergrün; dieser Niederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Kali sowohl Ferro- als Ferrizyankalium ab. Überschüssiges Eisenchlorid bewirkt gleich anfängliches Entstehen von Berlinergrün; im Lichte bildet sich dieses aber ungefähr dreimal rascher als im Finstern. War Ferrizyankalium im Überschuß, so bildet sich anfangs Blau, dann erst Grün. Es entwickelt sich stets (auch im Finstern) Blausäure.

Gelöstes Nitroprussidnatrium, dessen Lichtempfindlichkeit schon seit langer Zeit bekannt war, ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher als Ferrizyankalium. Es bilden sich im Lichte Berlinerblau und Blausäure und die Flüssigkeit nimmt eine stark saure Reaktion an.

Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher als ersteres für sich allein und kommt an Lichtempfindlichkeit dem Ferrioxalat nahe.

Folgende Zusammenstellung[2]) gibt die relative quantitative photochemische Zersetzung einer Anzahl von Substanzen in 3prozentiger Lösung während viertägiger Belichtung von 40 ccm Flüssigkeit.

1. Eisenammoniakalaun + Oxalsäure gibt 0,028 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
2. Eisenammoniakalaun + Zitronensäure gibt 0,015 g Eisenoxydul (vorhanden als zitronensaures Salz).
3. Kaliumferrioxalat gibt 0,022 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
4. Ferrioxalat gibt 0,036 g Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
5. Nitroprussidnatrium gibt 0,002 g Berlinerblau.
6. Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid gibt 0,039 g Berlinerblau.
7. Ferrizyankalium + Eisenalaun[1]) gibt 0,004 g Berlinerblau.
8. Ferrizyankalium + Eisenchlorid gibt im Lichte 0,039 g Berlinerblau.
9. Ferrizyankalium + Eisenchlorid (im Finstern) gibt 0,022 g Berlinerblau Differenz = 0,017 g.
10. Eisenammoniakalaun + Zucker
11. Eisenammoniakalaun + Alkohol
12. Eisenammoniakalaun + Harnstoff

} keine Reduktion.

Eisenalaun mit Oxalsäure oder Zitronensäure zersetzt sich langsamer als Ferrioxalat. Es ist noch bemerkenswert, daß Eisenchlorid + Oxalsäure sich im Lichte rascher zersetzt als Ferrisulfat (in Form des Ammoniumdoppelsalzes) mit Oxalsäure. In diesem Falle überwiegt demnach die relative photochemische Zer-

---

1) Erleidet während dieser Zeit im Finstern eine so geringe Veränderung, daß sich kein wägbarer Niederschlag bildet. J. M. Eder, Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. 18. Juni 1885.

setzung des Chlorides über das Oxydsalz. Eisenchlorid + Alkohol zersetzt sich in der Sonne bald unter Bildung von Eisenchlorür; Ferrisulfat ist mit Alkohol lichtbeständig.

Veränderungen von Papieren und dgl., welche mit lichtempfindlichen Eisenverbindungen überzogen sind.

Im allgemeinen erleiden die lichtempfindlichen Eisenverbindungen dieselben photochemischen Veränderungen wie die Lösungen, wenn man Papier, Leinwand, Gelatine und dgl. damit überzieht und dem Lichte aussetzt; dies gilt z. B. von dem oxalsauren, zitronensauren Eisenoxyd und dgl. Jedoch wird die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung dadurch beeinflußt, je nachdem die Schicht mehr oder weniger trocken ist. Es muß deshalb keineswegs dasjenige Präparat, welches im gelösten Zustande sehr lichtempfindlich ist, dieselbe verhältnismäßige Lichtempfindlichkeit in getrockneten Schichten auf Papier aufweisen.

Papiere mit den erwähnten Ferrisalzen sind sehr lichtempfindlich, in günstigen Fällen sogar empfindlicher als Silberkopierpapiere.

Mitunter beschleunigt die organische Substanz des Papieres den photochemischen Prozeß, wenn das Salz an und für sich geringe Urannitrat für sich allein unempfindlich, auf Papier erleiden sie aber oder keine Lichtempfindlichkeit hat; so ist z. B. Eisenchlorid, sowie im Lichte eine Reduktion zu Oxydulsalzen. Gemische von Eisenchlorid mit Oxalsäure, Weinsäure usw. sind sehr lichtempfindlich und werden bei Pellets Lichtpausverfahren benutzt.

Noch auffallender tritt eine ähnliche Erscheinung beim Kaliumbichromat in Gemengen mit organischen Substanzen hervor. Bei diesen ist die Empfindlichkeit in wasserfreiem Zustande gering, bei Gegenwart von hygroskopischer Feuchtigkeit viel größer, in wässeriger Lösung aber häufig fast null.

Eisensalze als Beschleuniger photochemischer Reaktionen.

Oft wirken Eisen- oder Uranylsalze als Beschleuniger bei photochemischen Reaktionen. Man faßt sie als „Licht-Katalysatoren“ auf. Jedoch trifft diese Auffassung nicht immer genau zu. Z. B. zersetzen sich Ferrisalze bei Gegenwart von Oxalsäure an und für sich viel rascher als Quecksilberchlorid mit Oxalaten, obschon beide Reduktionsvorgänge derselben Art sind. Setzt man aber etwas Ferrisalz dem Quecksilbergemisch zu, so wird die Reduktion von Quecksilberchlorid zu Chlorür enorm beschleunigt, weil primär rascher das Ferrosalz im Lichte entsteht und dieses sekundär das

Quecksilberchlorid zu Chlorür reduziert; dabei wird es zu Ferrisalz zurückverwandelt, worauf der Prozeß sich wiederholt. Ein solcher Vorgang ist aber kein katalytischer Prozeß im engeren Sinne des Wortes (Eder). —

Die Lichtempfindlichkeit von Ferrizitraten wird durch Zusatz von Oxalsäure oder Oxalaten stark erhöht, weil die Ferrioxalate an und für sich viel lichtempfindlicher sind. Im selben Sinne steigern die Tartrate die Lichtempfindlichkeit der Ferrizitrate. Ähnliches gilt für Uranylverbindungen o. dgl.

Zurückgehen der Lichtbilder auf Eisensalz-Lichtbildern.

Manche Ferrisalze, wie z. B. die Alkaliferrioxalate, werden im Lichte auf Papier zu Ferrosalzen reduziert. Nun sind aber die entstandenen Alkaliferrooxalate nicht luftbeständig, sondern oxydieren sich bald an der Luft zu Ferrisalzen, was einen mehr oder weniger starken Rückgang des Lichtbildes mit sich bringt. — Reines Ferrioxalat aber liefert luftbeständigere Lichtbilder, weil das im Licht entstandene Ferrooxalat luftbeständig ist.

Sichtbarmachen schwacher Lichtbilder auf Papieren, welche mit Eisen- oder Uransalzen präpariert sind.

Die Farbenänderung der Eisen- oder Uransalze im Lichte ist in der Regel wenig merklich, oder wenn sie auch deutlich ist, so besitzt das Produkt der Lichtwirkung keine genügend hübsche und intensive Färbung, um zur Bilderzeugung unmittelbar verwendet zu werden.

Deshalb ist man genötigt, durch chemische Reagentien das schwach gefärbte photochemische Zersetzungsprodukt in einen anderen intensiv gefärbten Körper umzuwandeln, welcher deutlich sichtbar und hinlänglich haltbar ist.

Zur Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes auf Papier dienen folgende Reaktionen:

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verwendeter lichtempfindlicher Körper	Produkt der Lichtwirkung	Mittel zur deutlichen Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes	Farbe des Endproduktes	Name des darauf gegründeten photographischen Prozesses
Ferrisalze (Ferrioxalat -zitrat, -tartrat usw.)	Ferrosalze (Ferrooxalat, -zitrat usw.)	Ferrizyankalium (gibt mit Ferrosalzen unlösliches Berlinerblau, mit Ferrisalzen aber eine lösliche Verbindung, welche sich auswaschen läßt)	Blau	Zyanotypie (gibt nach einer Zeichnung weiße Linien auf blauem Grunde).
desgl.	desgl.	Ferrozyankalium (gibt mit Ferrisalzen einen blauen, mit Ferrosalzen einen weißen Niederschlag)	Blau	Zyanotypie oder Pellets Lichtpausverfahren (gibt nach einer Zeichnung blaue Linien auf weißem Grunde).
desgl.	desgl.	Die unzersetzten Ferrisalze gerben Leim, der dann Druckerschwärze annimmt.	Schwarz	Fotoldruck, Lichtpausedruck (gibt schwarzeLinien auf weißem Grunde)
desgl.	desgl.	Gallussäure (gibt mit den unzersetzten Ferrisalzen: Tinte)	Schwarz	Gallus-Eisen-Prozeß (Tintenbilder)
desgl.	desgl.	Farbstoffe können mit Ferrisalzen „Beizfarbenbilder“ geben.	Buntfarbig	Beizfarbenbilder
Ferrizitrat	Ferrozitrat	Chlorgold (an jenen Stellen des Papieres, wo sich Ferrosalz gebildet hat, wird metallisches Gold reduziert)	Bräunlich	Chrysotypie
Ferrioxalat	Ferrooxalat	Platinchlorür oder Platinchlorid (an jenen Stellen, wo sich Ferrosalz[1]) gebildet hat, wird Platin reduziert)	Schwärzlich	Platinotypie
Ferrioxalat	Ferrooxalat	Silbernitrat	Schwärzlich	Kallitypie oder Argentotypie
Uranylnitrat (nebst organ. Substanzen)	Uranoxydulsalz	Silbernitrat (das Uranoxydulsalz reduziert metallisches Silber)	Schwärzlich	Wothlytypie usw.

1) Genauer gesagt: Die zufolge Lichtreaktion erzeugten komplexen Ferrooxalat-Alkali-Verbindungen wirken kräftig reduzierend auf Platinsalze etc. — Reines Ferrooxalat wirkt schwach.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verwendeter lichtempfindlicher Körper	Produkt der Lichtwirkung	Mittel zur deutlichen Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes	Farbe des Endproduktes	Name des darauf gegründeten photographischen Prozesses
Eisenchlorid und Kupferchlorid	Kupferchlorür	Rhodankalium, dann Ferrizyankalium (das Kupferchlorür geht in rotbraunes Ferrozyankupfer über)	Rotbraun	Obernetters Kopierprozeß ohne Silbersalz

Jodkaliumlösung als Entwickler[1]). Nach dem französischen Patent für E. H. Gay Nr. 608, 621 v. 3. 4. 1925 wird Papier, welches mit einer Mischung von Gelatine, Stärke, Weinsäure und Eisenchlorid präpariert ist, nach dem Kopieren mit einer Lösung von Jodkalium (mit einem Schwamm) entwickelt und fixiert.

Das im Lichte nicht reduzierte Ferrisalz macht Jod frei, das die charakteristische Färbung mit Stärke gibt.

Diese Übersicht ist weit entfernt, erschöpfend zu sein; allein sie zeigt zur Genüge das Wesen derartiger photographischer Kopierprozesse. — Beizfarbenbilder aller Art sind im IV. Bande, 2. Teil dieses „Handbuches“ beschrieben (Eder, „Das Pigmentverfahren“, 4. Aufl., 1926). — (Weitere Einzelheiten siehe in den folgenden Kapiteln.)

1) Abst. Royal Phot. Soc. 1927, S. 100.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ZWEITES KAPITEL.

ÜBERSICHT VERSCHIEDENER PHOTOGRAPHISCHER KOPIERMETHODEN MITTELS LICHTEMPFINDLICHER EISENVERBINDUNGEN.

Zu photographischen Kopierprozessen wurden organische Ferrisalze (besonders das später so häufig verwendete zitronensaure Eisenoxyd und Blutlaugensalz) zuerst von Sir John Herschel im Jahre 1842 („Philosophical Transactions") mit Erfolg versucht und genau beschrieben; die hiermit begründeten Kopierprozesse, besonders aber die Zyanotypie, wurden für das Lichtpausverfahren von hoher Wichtigkeit.

I. Ferrizyankalium.

Tränkt man Papier mit einer Lösung von Ferrizyankalium, so wird es ein wenig empfindlich gegen Licht. Es wird im Sonnenlichte Berlinerblau erzeugt und nach mehrstündiger Belichtung an der Sonne erhält man eine deutliche Kopie, welche man mittels Wasser fixieren kann; Zusatz von etwas Natriumsulfat zum Waschwasser befestigt das Berlinerblau auf der Faser (Herschel, i. J. 1842). Waschen mit Silber-, Kobalt-, Quecksilbersalzen beeinflußt die Bildfärbung (Herschel 1842; Niepce, Compt. rend. Bd. 48, S. 740; Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1861, Bd. 3, S. 42). Das Verfahren mit Ferrizyankalium allein eignet sich wegen seiner geringen Empfindglichkeit nicht für die Praxis. — (Vgl. S. 15.)

II. Ferrizitrat, -oxalat oder -tartratetz. — Behandlung der Bilder mit Ferrizyankalium.

a) Mit getrennten Lösungen.

Wird Papier bloß mit einer Lösung von Ferrizitrat oder von Ammoniumferrizitrat (zitronensaurem Eisenoxydammoniak) getränkt, so wird es hellgelb; in Sonnenlicht wird es ockerfarbig und selbst grau. Aber selbst nach sehr kurzer Belichtung, wenn die Wirkung

kaum sichtbar ist[1]), erhält man durch Bestreichen mit einer Lösung von Ferrizyankalium (1:10) auf den belichteten Teilen einen blauen Niederschlag von Berlinerblau; das Ferrisalz wird also an diesen Stellen in Ferrosalz verwandelt. (Herschel, i. J. 1842.) Das unveränderte Ferrisalz bläut sich nicht mit dem Ferrizyankalium. Ähnlich verhalten sich Ferritartrat und -oxalat oder ihre Doppelsalze. — Dieses Verfahren wird praktisch kaum verwendet, weil das nachstehende wesentlich einfacher ist. — Am empfindlichsten ist hierbei das Oxalat in Form von Ferriammoniumoxalat (über die Haltbarkeit s. S. 39).

b) Mit gemischten Lösungen.

Man kann von Anfang an Gemische von Ferrizitrat usw. und Ferrizyankalium auf das Papier auftragen und erhält im Lichte unmittelbar dieselbe Blaufärbung, wie bei der getrennten Behandlung, was bereits Herschel gefunden hatte.

In den Gemischen von Ferrizitrat usw. mit Ferrizyankalium ist das erstere als der lichtempfindliche Bestandteil zu betrachten, das letztere übt erst sekundär eine bläuende Wirkung auf das im Lichte entstandene Ferrosalz aus.

Das mit äpfelsaurem Eisenoxyd getränkte Papier färbt sich im Lichte bräunlich. Der schwache Lichteindruck bläut sich mit Ferrizyankalium, läßt sich weder mit Chlorgold noch Silbernitrat kräftigen. (Liesegang, Phot. Arch. 1865, 1.) — Schwefelzyankalium mit Ferrizitrat gemischt ist auf Papier unter gewissen Umständen lichtempfindlich (Herschel 1842).

III. Ferrizitrat gemischt mit gelbem Blutlaugensalz.

Wenn Papier, welches mit einer Lösung von Ammoniumferrizitrat bestrichen, getrocknet und dann mit gelbem Blutlaugensalz (Ferrozyankalium) getränkt wird, so wird das Papier bei nachfolgender Belichtung rasch purpur-violett und beim Trocknen ganz schwarz. In diesem Zustande ist das Papier (nach Herschel, 1842) sehr lichtempfindlich; es gibt sehr tiefe und scharfe Bilder, die aber im Dunkeln der Luft ausgesetzt wieder schwarz werden. Wenn man sie mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak wäscht, verschwinden sie, kommen aber gleich wieder mit umgekehrtem Licht und Schatten

---

1) Die wenig sichtbaren Kopien auf Ferrizitratpapier wurden mit einer separaten Lösung von Ferrizyankalium 1866 als Zauberphotographien von Hughes in England verkauft.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

zum Vorschein. Nun sind sie fixiert, und wenn das Ammoniak durch Auswaschen mit Wasser entfernt ist, so wird ihre Farbe reines Berlinerblau, das beim Trocknen viel nachdunkelt. (Herschel, i. J. 1842.)

IV. Behandlung der Lichtbilder auf organischen Eisensalzen mittels Ferrozyankalium.

Wird Papier mit Ferrizitrat oder -tartrat usw. bestrichen und dem Lichte ausgesetzt, so bildet sich bekanntlich im Lichte Ferrosalz.

Ferrozyankalium (gelbes Blutlaugensalz) wirkt nun auf Eisensalze folgendermaßen: Es gibt mit Eisenoxydsalzen (Ferrisalzen) sofort einen intensiv blauen Niederschlag von Berlinerblau; mit Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen) aber bildet sich ein weißer Niederschlag (sogenanntes Berlinerweiß), welcher sich an der Luft aber ziemlich rasch bläut und allmählich gleichfalls in Berlinerblau übergeht.

Deshalb entsteht beim Behandeln einer Kopie auf Eisenzitrat-Papier an den nicht von Lichte getroffenen Stellen ein positiv blaues Bild (blaue Linien auf weißem Grunde), während die belichteten Stellen einen weißen Niederschlag enthalten. Leider dunkelt (trotz des Waschens) dieser weiße Niederschlag rasch nach, weshalb niemals der Grund rein weiß bleibt, wenn man nicht besondere Vorsichtsmaßregeln ergreift. (Herschel.)

Erst durch Pellet in Paris wurde die Herstellung positiver Lichtpausen mittels Eisensalzen und Ferrizyankalium bedeutend vervollkommnet, so daß sie schöne reine Kopien mit blauen Linien auf rein weißem Grunde liefert (s. u.). Dies gelingt nur, wenn man das Papier mit einem Gemische von lichtempfindlichen Eisensalzen mit Gummiarabikum überzieht (nämlich: zitronensaures Eisenoxyd, Eisenchlorid und Gummi). Der Gummi hindert nicht nur das Anlegen von dem verunreinigenden Berlinerweiß an die Papierfaser, sondern wirkt auch namentlich in der Weise, daß die nicht belichteten Stellen viel leichter von der Blutlaugensalzlösung durchdrungen werden, als die belichteten[1]), weshalb nur das blaue Bild von Berlinerblau (dort, wo keine Lichtwirkung stattfand und Eisenoxydsalz vorhanden ist) bis zur Papierfaser eindringt und festhaftet, während das Berlinerweiß (dort, wo im Lichte Eisenoxydul entstand) an der Oberfläche der Gummischicht bleibt und

1) Pizzighelli, Anthrakotypie und Zyanotypie. Wien 1881. S. 15.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

durch schwache Säuren völlig entfernt werden kann (das Kapitel Pellets Gummi-Eisenverfahrens s. u.). Der Nutzen des Gummiarabikum bei diesem Prozeß wurde wohl von Pellet zuerst praktisch verwertet, dessen Methode in einem besonderen Kapitel beschrieben ist.

V. Behandlung der Eisen-Lichtbilder mit Chlorgold (Chrysotypie).

Die Umwandlung der Ferrisalze im Lichte zu Ferrisalzen kann auch mittels Chlorgold nachgewiesen werden. Präpariert man Papier mit Ammoniumferrizitrat, trocknet, belichtet es und bestreicht es mit (mittels Soda neutralisierter) Chlorgold-Lösung, so erscheint sofort ein intensives Bild, in dem sich metallisches Gold nur an jenen Stellen niederschlägt, wo im Lichte Ferrosalz entstanden ist. Man fixiert durch Waschen mit Wasser. Dann trocknet man zwischen Saugpapier und überstreicht es auf beiden Seiten mit schwacher Jodkalium-Lösung. Ist in den Poren des Papieres noch Chlorgold enthalten, so werden die Lichter schmutzigbraun; durch neuerliches Waschen mit Wasser wird das Bild weiß und völlig fixiert. Den Prozeß nannte Herschel „Chrysotypie“, welche jedoch in die Praxis keinen Eingang fand.

VI. Sichtbarmachen der Eisen-Lichtbilder mittels Silbernitrat (Argentotypie, Kallitypie, Sepia-Lichtpauspapier).

Wenn man Papier mit Ferrizitrat oder -tartrat (Herschel 1842) oder Ferrioxalat (Hunt, Researches on light 1844. S. 147; Draper; Kreutzers Jahrb. d. Phot. 1857. S. 281) oder Gemischen von Oxalat und Zitrat (Borlinetto, Phot. Archiv. 1864. S. 85) bestreicht, trocknet, kopiert und dann mit Silbernitratlösung wäscht, so entsteht ein schwärzliches Lichtbild, bestehend aus metallischem Silber, weil das im Lichte gebildete Ferrosalz das Silbersalz reduziert. Le Gray (1852) variierte den Prozeß, indem er Ammoniumferrizitrat mit Silbernitrat gemischt auf Papier strich (Eders Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 482). Als Fixiermittel dient Wasser oder (sicherer) Fixiernatron oder Ammoniak. Dieser alte, sog. „Argentotyprozeß“ tauchte unter dem Namen „Kallitypie“ 1889 in England auf und wurde dem Dr. Nicol patentiert. Das Kallitypiepapier ist mit einer Mischung von Ferrioxalat und Silbersalz präpariert; im

Lichte entsteht ein schwaches Bild, welches beim Übergießen mit Kaliumoxalat, Natriumzitrat oder Seignettesalz usw. kräftig wird (Analogie mit dem Platindruck), weil das schwach wirkende Ferrooxalat in die kräftiger reduzierenden Doppelsalze übergeführt wird (Eder, Phot. Korresp. 1892; Jahrb. f. Phot. 1893. S. 475).

Auch Lichtpauspapiere wurden unter Zugrundelegung des Prinzips der Argentotypie hergestellt und zwar zuerst in günstiger Form von Arndt und Troost in Frankfurt a. M. (1895), welche eine Mischung zusammenstellten, die sehr rasch und mit brauner Farbe kopiert, sog. „Sepia-Blitz-Lichtpauspapier." Die Menge und Art des Eisensalzes bestimmt die Tiefe des Tones. Man löst nach Arndt und Troosts Patentbeschreibung (Eders Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 525) in 1000 Teilen Wasser, 80—100 Teile Ammoniumferrizitrat, 12—18 Teile Silbernitrat, 15—20 Teile Weinsäure (oder Zitronensäure) und 10—15 Teile Gelatine. Damit wird das Papier überzogen und getrocknet; es hält sich mehrere Monate lang. Im Lichte werden die Bildstellen dunkelgelblich, beim Waschen mit Wasser tiefbraun. Das Fixieren geschieht in einem verdünnten Fixiernatronbad (1:50), wobei auch der Farbenton dunkler wird. Wahrscheinlich besteht das Lichtbild aus sekundärem durch Ferrozitrat reduziertem Silber und direkt im Lichte gebräuntem Silbersalz.) — Auch Sepia-Blitz-Leinen wurde in den Handel gebracht. — Die Kopien auf Sepia-Blitz-Papier können im Goldfixierbad oder Uran-Ferrizyankalium-Tonbad gefärbt werden. (Eders Jahrbuch 1898, S. 443 und 450.)

Die erwähnten Eisen-Silber-Mischungen dienen auch in geeigneter Form zur Herstellung von Kopierpapieren, auf welchen das Lichtbild durch Hauch oder Wasserdampf sichtbar gemacht wird. Herschel teilte im Jahre 1843 („Athenaeum", 16. Sept. 1843) ein Verfahren mit, bei welchem ein Gemisch von weinsaurem Eisenoxydul mit Silbernitrat auf Papier gestrichen im Sonnenlichte ein blasses Bild gab; setzte man sie den Dämpfen von warmem Wasser aus, so erhielt das Bild bedeutende Intensität. Ganz dasselbe Prinzip wandte Boivin in Paris (1893) an, indem er Papier mit Natriumferrioxalat und Silbersalz präparierte und die im Lichte entstehende schwache Kopie heißen Wasserdämpfen aussetzte, wobei die Bilder deutlich wurden. Boivin brachte dies Papier unter dem Namen „Similiplatinpapier" in den Handel (Eders Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 477).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

VII. Ferrisalze und Kaliumbichromat sowie Hypermanganat.

Wird ein mit zitronensaurem Eisenoxydammoniak präpariertes Papier belichtet, dann mit Kaliumbichromat bestrichen, so wird das Bichromat an dem belichteten Teile gerade so desoxydiert, wie wenn man es an der Sonne ausgesetzt hätte (Herschel, 1842). — Wird ein mit Ferrioxalat bestrichenes Papier belichtet, gewaschen und das blaßgelbe Bild von Ferrooxalat in eine mit ein wenig Ammoniak versetzte Kaliumhypermanganatlösung getaucht, so entsteht ein braunes Bild, bestehend aus Eisenoxyd und Manganoxyd (Shipson, Phot. Archiv 1862, S. 77). Auch chromsaures Eisen ist lichtempfindlich. (Hunt, Researches on light. 1844.)

VIII. Bilder mittels zitronensaurem oder weinsaurem Eisenoxyd und Quecksilbersalzen (Amphitypprozeß).

Wird Papier mit einem Gemisch von Ammoniumferrizitrat und Ferrizyankalium getränkt, getrocknet und darauf ein Bild kopiert und gewaschen, so verschwindet dieses sofort, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul einwirken läßt; man wäscht dann gut aus. Will man das Bild wieder sichtbar machen, so braucht man es nur stark zu erwärmen, indem man etwa mit einem warmen Plätteisen darüber fährt; es erscheint mit brauner Farbe und verschwindet nach dem Erkalten wieder. Es kann dann immer wieder durch Erwärmen sichtbar gemacht werden. Manchmal jedoch verschwindet das Bild erst nach einigen Wochen. (Herschel, 1842.)

Ein ähnliches Verfahren ist das Amphityp-Verfahren, welches Herschel im Jahre 1844 während der Versammlung der British Association mitteilte. Herschels Amphityp-Prozeß hat niemals zu einem in der Praxis ausführbaren Verfahren gedient, da es hierzu nicht genug studiert und vervollkommnet wurde; er ist aber von photochemischem Gesichtspunkte sehr interessant. (Vgl. Dinglers Polytechn. Journ. Bd. 95. S. 136; Technologiste. 1845. S. 162.)

Ein Gemenge von zitronensaurem Eisenoxyammoniak mit Quecksilberchloridlösung benutzte Uhlenhut (Anweisung zur Daguerreotypie. 1845. S. 60) zur Erzeugung von Zyanotyp-Papier. Dieses wird nach dem Trocknen belichtet, mit einer gummihaltigen Lösung von Blutlaugensalz bestrichen und im Dunkeln getrocknet; man erhält so eine Zeichnung, deren Färbung sich vom Purpur zum Grünblau abstuft. Eine ähnliche Methode gab

Halleur an (Halleurs Kunst der Photogr. 1853. S. 84). — Vgl. ferner Kapitel „Quecksilbersalze".

IX. Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten von Ferrisalzen. — Einstaubverfahren.

Eine merkwürdige photochemische Reaktion von Eisensalzen wurde von Henri Garnier und Alphons Salmon (de Chartres) im Jahre 1858 entdeckt. Dieselben beobachteten, daß das Ferrizitrat im Lichte seine Löslichkeit und die hygroskopischen Eigenschaften ändert[1]). Daraufhin gründeten die Genannten das erste Einstaubverfahren, mittels welchem sie Kopien herstellten und in der Pariser photographischen Gesellschaft sowohl Papier- als Glasbilder dieser Art ausstellten; sie nannten das Verfahren „Procédé au charbon". — Sie teilten mit, daß das Ferrizitrat sowohl auf Papier oder Glas an den vom Lichte getroffenen Stellen in Wasser sowie alkoholhaltigem Wasser oder Glyzerin eine geringere Löslichkeit erhalte. Sie trugen auf die Kopie mittels eines Tampons Kienruß oder ein anderes gefärbtes trockenes Pulver oder Metallsalze auf, welche nur an den nichtbelichteten Stellen, die klebrig bleiben, haften; durch Hauchen unterstützten sie den Prozeß. Fixiert wurde das Bild durch Waschen mit Wasser, wobei das Eisensalz sich auflöste und das Einstaubpulver am Papiere ziemlich gut haften blieb. Schließlich wird mit Gummilösung dieses Kohlebild bedeckt. (Später, im Jahre 1859, gingen Garnier und Salmon von der Verwendung lichtempfindlicher Eisensalze im Einstaubverfahren ab und benutzten als hygroskopische Schicht eine Mischung von Ammoniumbichromat und Zucker.)

Poitevin machte im Jahre 1860 die Beobachtung, daß sich eine Mischung von Eisenchlorid und Weinsäure ähnlich verhält[2]).

Ein Gemisch von Eisenchlorid, Weinsäure und Gummiarabikum wird beim Trocknen in Wasser unlöslich, aber beim Belichten löslich. Er beschrieb folgende Versuche: Wird eine Glastafel mit einer Mischung von 10 g Eisenchlorid, 100 g Wasser und 3—4 g Weinsäure überzogen, im Dunkeln getrocknet, unter einem Bilde in der

1) Bull. de la Soc. franc. de Phot. 1858. S. 220. (Juli-Heft.)

2) Bull. Soc. franç. Phot. 1860. S. 147 und 304. Kreutzers Zeitschr. für Photogr. 1860. Bd. 2. S. 211 und 389. — Er legte solche eingebrannte Emailbilder auf Glas im Jahre 1864 der Pariser Photogr. Gesellschaft vor (Kreutzers Zeitschr. f. Photogr. 1864. Bd. 7. S. 92).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sonne 5—10 Minuten lang belichtet, so bemerkt man ein sehr schwaches Lichtbild. An feuchter Luft nehmen aber nur die vom Licht getroffenen Stellen Feuchtigkeit an, werden klebrig und halten ein aufgestaubtes Farben- oder Emaillepulver fest. Man wäscht mit angesäuertem Alkohol, trocknet und firnißt. Waren die angewendeten Farbepulver Metalloxyde oder Emaillepulver, so können sie natürlich dem Glase oder Porzellan eingeschmolzen werden. Das eingestaubte Bild auf Glas kann durch Übergießen mit Rohkollodium, Waschen mit angesäuertem Wasser und Auflegen von gelatiniertem Papier abgehoben werden, ohne daß auf der Oberfläche des Glases eine Spur von der Zeichnung bleibt.

In seiner Abhandlung in „Comptes rendus“ Bd. 52, S. 94[1]) setzt Poitevin hinzu: „Ich habe auch bemerkt, daß die Mischung von Eisenchlorid mit Weinsäure die Eigenschaft hat, Fette nur auf den Teilen festzuhalten, welche die Einwirkung des Lichtes nicht erhalten haben und fand dadurch ein neues photographisches Kopierverfahren mit fetter Tinte und chemischen Ätzen.“

Im Jahre 1863 beschrieb Poitevin[2]) das von ihm gefundene Prinzip genauer und teilte mit, wie sich dieses Gemenge von Eisensalzen und organischen Substanzen zur Darstellung von Pigmentbildern benutzen lasse[3]) und im Jahre 1878 beschrieb er die Anwendung dieser Gemische für die Herstellung von photolithographischen Umdruckpapieren. (Phot. Mitt. Bd. 15. S. 66.)

Nach J. B. Obernetter eignet sich das zitronensaure Eisenoxyd besser zu Einstaubbildern als die Poitevinsche Mischung von Eisenchlorid und Weinsäure oder das zitronensaure Eisenoxydammoniak. Er beschrieb ein derartiges Einstaubverfahren im Jahre 1864[4]), und empfahl eine Mischung von 100 g Wasser, 5 g zitronensaurem Eisenoxyd, 4 g Ochsengalle, 1—2 Tropfen Salpetersäure; Entfärben mit Spodium, Filtrieren, Trocknen bei 50° C. Im Jahre 1874 (Phot.

---

1) Auch Kreutzers Zeitschr. f. Photogr. 1861. Bd. 3. S. 125.

2) Repert. de Chimie appliqué. 1863. S. 114. Dinglers Polytechn. Journ. Bd. 162. S. 302. Kreutzers Zeitschr. f. Photogr. 1863. Bd. 7. S. 88.

3) Monckhoven sensibilisierte Pigmentpapier mit Ammoniumferrizitrat (1 : 10), belichtet und entwickelt (nach dem Aufquetschen auf Glas) mit warmem Wasser; es entsteht hierbei kein Bild. Wird jedoch (statt in warmes Wasser) in Kaliumbichromat getaucht und dann unmittelbar auf die Glasplatte gebracht, so entsteht ein Bild (Phot. Korresp. 1878. S. 137). — Vgl. die auf S. 26 beschriebene Reaktion.

4) Bollmanns Monatshefte für Photographie. 1864. S. 52.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Korresp. 1874. S. 77) änderte er dieses Verfahren. Er löste 10 Teile zitronensaures Eisenoxyd, 5 Teile Zitronensäure, 2 Teile konzentrierte Eisenchloridlösung und 100 Teile Wasser durch Aufkochen in einem Glaskolben, filtrierte und übergoß eine Glasplatte damit (der Überschuß der Lösung wird abgegossen). Trocknen bei horizontaler Lage in einem Trockenofen (8—10 Minuten); Belichtung in der Sonne 8—10 Minuten, im Schatten eine Stunde. Einstauben mit Graphit oder Eisenoxyd mittels Pinsels, er übergießt mit Kollodium und verfährt genau so wie bei dem weiter unten beschriebenen Einstaubverfahren mit Chromsalzen angegeben ist. Das Einstaubverfahren mit Eisensalzen soll leichter gelingen, als mit Chromsalzen. Man kann auf diese Weise gut und billig Glasstereoskopen herstellen, sowie Negative vervielfältigen[1]).

Tränkt man Eiweiß-Papier mit konzentrierter Lösung von zitronensaurem Eisenoxydammoniak, so wird beim Belichten des trockenen Papieres das Albumin unlöslich und stößt das Wasser ab. Eine Lösung von oxalsaurem Eisenoxyd löst das Albumin auf. (Liesegang, Phot. Archiv 1865, S. 2.)

X. Ferrioxalat und Selendioxyd.

Wilhelm Szigeti benutzte die Reduzierbarkeit des Ferrioxalates zu Ferrooxalat und die Reduzierbarkeit des Selendioxyds durch letzteres zu elementarem Selen zur Darstellung eines photographischen Positivs. Als Ferrioxalatlösung wurde die Normaleisenlösung, wie sie bei der Platinotypie in Verwendung ist, benutzt. (Vgl. S. 125.)

Die Selenlösung war eine ziemlich konzentrierte Lösung von Selendioxyd. 2 Teile Eisenlösung mit 1 Teil Selenlösung gemischt wurden auf gewöhnlichem Zeichenpapier aufgetragen. Nach scharfem Trocknen bei 80 Grad wurde das Papier unter einem Negativ in der Sonne exponiert. War das Papier frisch bereitet, so konnte man das Bild ohne Entwicklung deutlich sehen; ein älteres Papier mußte mit Kaliumoxalat entwickelt werden. Nach dem Fixieren in sehr verdünnter Salzsäure und tüchtigem Auswässern resultierte ein unscheinbares Bild, welches aber durch Erhitzen auf einer mit Dampf geheizten Platte deutlich hervortrat. Die Farbe des Bildes ist eine gelblich-orangerote. Durch Zugabe von Kaliumplatinchlorid zur Sensibilisierungsflüssigkeit erhält man je nach der zugegebenen Menge

---

1) S. auch Martins „Handbuch d. Emailphotogr.“ (2. Aufl. Weimar 1872. S. 237.)

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

verschieden nuancierte braune Bilder (Phot. Korresp. 1903, S. 452, Phot. Juli 1903, S. 58). [Eder besitzt eine derartige „Selenotypie“ Szigetis in kräftiger orangegelber Farbe, die sich nach 24 Jahren nicht verändert hatte.]

XI. Ferrioxalat in der Photolithographie.

Ferrioxalat wurde von Halleur 1853 zur Photolithographie benutzt. Dasselbe, in neutraler Lösung wiederholt auf einen lithographischen Stein aufgetragen, verändert sich im Dunkeln nicht. Unter einem Bilde noch etwas feucht dem Lichte ausgesetzt, zeigt sich ein bräunliches Bild. Durch Übergießen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon tritt es kräftiger hervor; man wäscht dann ab und übergießt den Stein mit stark verdünnter Oxalsäure, um ihn zu ätzen. Alsdann können nach der gewöhnlichen Methode lithographische Drucke gemacht werden. (Dingler, 1853. Bd. 129, S. 281. Halleurs Kunst d. Photogr. 1853. S. 104.)

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

DRITTES KAPITEL.

WIRKUNG DES SONNENSPEKTRUMS AUF EISEN- UND URANSALZE.

Das Verhalten eines Gemisches von zitronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferrizyankalium gegen das Spektrum beobachtete zuerst Herschel im Jahre 1842[1]). Ein damit präpariertes Papier färbt sich im blauen, violetten und ultravioletten

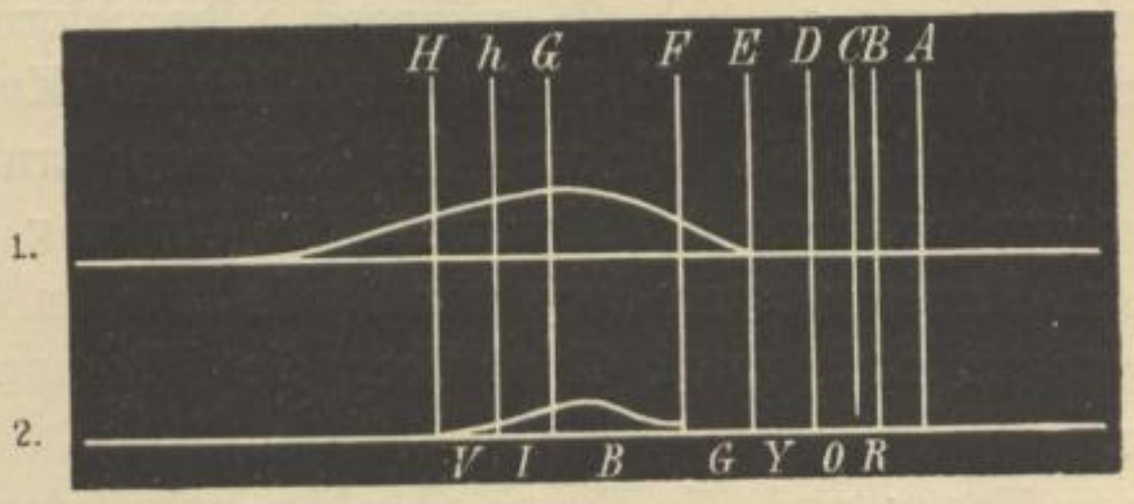
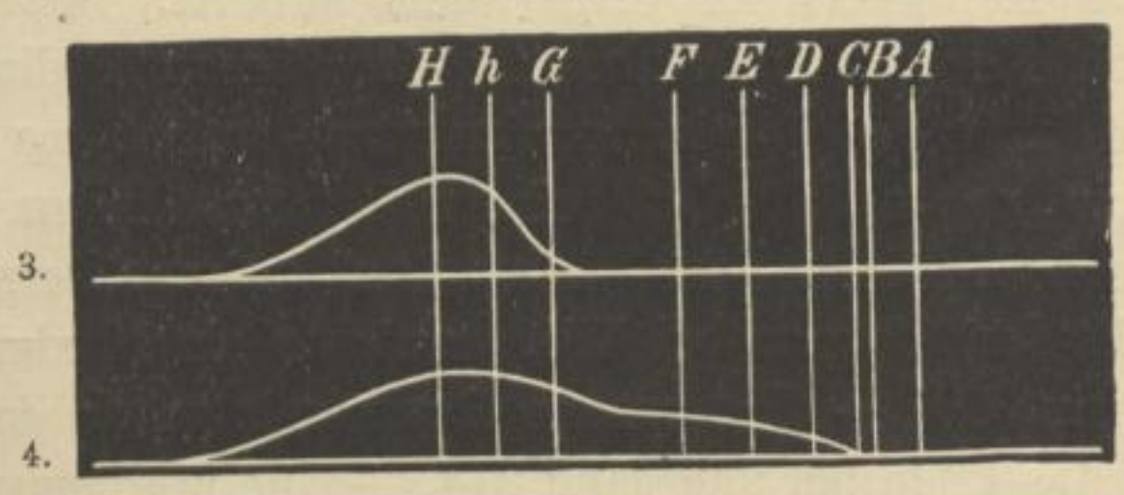


Abb. 1.
1. und 2. Wirkung des Sonnenspektrums auf Ferrioxalat.



Ahb. 2,
3. Wirkung des Sonnenspektrums auf Chlorsilberpapier.
4. Auf Chlorsilber-Silberzitrat-Gelatine-Papier.

Teile des Spektrums nach Draper[2]) besonders im Violett bis Blau (bis gegen *F*). Bei fortgesetzter Lichtwirkung beginnen die

1) Philos. Transact. 1842. Phot. Archiv 1864. S. 485.
2) Philos. Mag. 1845. Bd. 27. S. 435.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

blauen und violetten Strahlen das (nicht gewaschene) blaue Lichtbild wieder zu zerstören (Herschel).

Ein Gemisch von Ferrizyankalium mit Eisenchlorid auf Papier gestrichen ist über das ganze Spektrum bis zu den äußersten roten Strahlen empfindlich (Herschel).

Abney[1]) gibt eine Zeichnung der Wirkungskurve des Sonnenspektrums auf Ferrioxalat, welches auf Papier aufgetragen und getrocknet wurde. Kurve *1* (Abb. 1) zeigt die Wirkung bei langer, Kurve *2* bei kurzer Lichtwirkung. (Chlorsilber ist nur bis *G*, Chlorozitrat bis über *E* hinaus empfindlich, s. Abb. 2.)

Im Vergleiche mit der Wirkung des Sonnenspektrums auf Silberverbindungen zeigt sich, daß das oxalsaure Eisenoxyd die hauptsächliche Zersetzung im Indigoblau erleidet, während Chlorsilber-Papier besonders durch Violett (an der Grenze des Ultraviolett) verändert wird (Kurve *3*, Abb. 2), während Silberchlorozitrat-Emulsion viel mehr gegen Grün und Gelb empfindlich ist (Kurve *4*).

Eder untersuchte die Wirkung des Sonnenspektrums mit dem Quarzspektrographen, fand das Maximum der Wirkung des Sonnenspektrums auf Ferrioxalat an derselben Stelle wie im Glasspektrographen, dagegen rückte auf Chlorsilber die Wirkung ins Ultraviolette vor.

J. Plotnikow und M. Karschulin arbeiteten mit einem Quarzspektrographen und einer enorm lichtstarken elektrischen Bogenlampe mit Beck-Goerz-Kohlen-Elektroden mit Kupfermantel, womit große Helligkeit im Ultraviolett auftritt. Naturgemäß erstreckte sich die Spektralwirkung unter diesen Bedingungen bei grünem und braunem Ferriammoniumzitrat weiter ins Ultraviolett und zwar bis gegen 200, bei reinem Ferrizyankalium auf Papier aber nur bis 285. Die Spektralwirkung auf grünem Ferriammoniumzitrat (auf Papier) begann bei 475, erreichte ein Maximum bei 375 und verlief bis 200. — Das braune Doppelsalz zeigte das Maximum bei 382 und das Ende bei ungefähr 214. — Die Mischung des grünen Salzes mit rotem Blutlaugensalz besaß das Empfindlichkeitsmaximum an derselben Stelle wie das reine Eisensalz, aber ein weiteres Vorrücken der Empfindlichkeit gegen Rot, dagegen ein Verkürzen der Ultraviolett-Empfindlichkeit. Die Mischung des braunen Salzes mit rotem Blutlaugensalz ergab eine Verschiebung des Bildes in um-

---

1) Abney, Instruction in Photography 1886. S. 268. — Diese Empfindlichkeitskurve gilt auch für „Platinpapier", in welchem Ferrioxalat enthalten ist.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gekehrter Richtung, nämlich zu den kürzeren Wellen. Zusatz von Zitronensäure zum Gemisch von braunem Ferriamoniumzitrat und rotem Blutlaugensalz bewirkte eine größere Allgemeinempfindlichkeit und Verschiebung der Maximalwirkung des Spektrums bis zu 415 $\mu\mu$. Rotes Blutlaugensalz für sich allein auf Papier ist wenig empfindlich. Die Lichtwirkung beginnt erst bei 465 und erreicht bei 370 ein Maximum und endet bei 285. (Die optische Absorption fällt nicht mit der chemischen Wirkung zusammen.) (Plotnikow und Karschulin, Zeitschr. f. Elektrochemie, 1927, S. 212.)

Auf ein Gemenge von Urannitrat und Weinsäure auf Papier wirkt besonders das blaue, indigofarbige und violette Licht rasch zersetzend. (Niepce, Phot. Mitt. 1869. Bd. 4, S. 206.)

VIERTES KAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS ZYANOTYPIE. (WEISSE LINIEN AUF BLAUEM GRUNDE.)

Die Zyanotypie, auch „photographischer Blaudruck", „Turnbull-Blaudruck"[1]) oder „Ferro-prussiat-Prozeß" genannt, liefert nach Zeichnungen negative blaue Kopien, d. i. Kopien mit weißen Linien auf blauem Grunde. (Über die Geschichte dieses Prozesses s. S. 21).

Die große Einfachheit dieses Kopierprozesses verursacht seine große Verbreitung beim Kopieren von Plänen, Zeichnungen usw., welche auf transparentes Papier gezeichnet und im Kopierrahmen (durch die Papierschicht hindurch) auf dem empfindlichen Papiere kopiert werden (sog. Lichtpausen); das empfindliche Papier hält sich gut und läßt sich leicht im Vorrat und für den Handel herstellen. Auch zum Kopieren von Strich- oder Halbtonbildern auf Karton (für Ansichtspostkarten usw.), sowie auf Leinen, Seide usw. läßt sich dieser Prozeß verwenden. Allerdings besitzen die Zyanotypien keine große Haltbarkeit.

Literatur.

Liesegang, Ed., Die modernen Lichtpausverfahren usw. Düsseldorf 1892.
Mercator, G., Anleitung zur Herstellung von negativen und positiven Lichtpausen. Halle 1899, Wilh. Knapp.
Brown, G. E., Ferric and heliographic processes. London 1900, Dawbarn u. Ward.

---

1) Berlinerblau, das durch Fällen von Ferrisalz und Ferrozyankalium entsteht, hat die Formel $Fe_4(Fe[CN]_6)_3$: Turnbullsblau aus Ferrosalz und Ferrizyankalium hat die Formel $Fe_3(Fe[CN_6])_2$. Der beim Fällen mit Ferrosalz und Ferrozyankalium entstehende weiße Niederschlag (Berlinerweiß) ist Ferroferrizyanid, es wird an der Luft allmählich blau. Berlinerblau löst sich im neutralen Kalium-, Natrium- und Ammoniumoxalat unter Bildung von Kaliumferrioxalat und Ferrozyankalium auf. Turnbullsblau ist ebenfalls in diesen Salzen löslich unter Bildung von Kaliumferrooxalat und Ferrizyankalium, das sich aber umsetzt zu Kaliumferrioxalat und Ferrozyankalium. Die Lösung wird durch Salzsäure unter Bildung von Berlinerblau gefällt. — Das Berlinerweiß ist auch in neutralem Alkalioxalat bei Luftzutritt allmählich löslich.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sollets „Traite pratique des tirages photographiques". Paris 1902.
Stolze, Dr. E., Katechismus der Eisenkopierverfahren. Halle 1905, Wilh. Knapp.
Spörl, H., Die Lichtpausverfahren. Leipzig 1906, Liesegang Verlag.
Schuberth, H., Das Lichtpausverfahren usw. Wien, 3. Aufl. 1921, Hartleben Verlag.
Wandrowsky, H., Die Lichtpausverfahren. Berlin 1920, Verlag Papier-Zeitg.
Thomson, I., Kallitype and allied Processes. The Photo Miniature. Nr. 185. 1922. New York, Tennant and Ward.
Eder, Dr. I. M., Rezepte und Tabellen. Halle 1927, Wilh. Knapp.
Derselbe, Jahrbuch für Photographie. Mit Referaten. Halle, Wilh. Knapp.
H. W. Vogel, Handbuch der Photographie, II. Bd., 3. Teil. Die Kopierverfahren, von E. Stenger. 1926. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Berlin.
C. P. Clerc, La technique photographique, II, 1927. Paris, Paul Montel.

Darstellung des Zyanotyppapieres.

Das bekannteste Verfahren besteht in der Mischung von Ammoniumferrizitrat und rotem Blutlaugensalz (Ferrizyankalium). Jedoch sind nicht alle Arten des Ferrizitratsalzes gleich gut geeignet, sondern unterscheiden sich in ihrer Lichtempfindlichkeit und der Intensität der Blaufärbung. Das braune Ammoniumferrizitrat (zitronensaures Eisenoxydammoniak) gemischt mit rotem Blutlaugensalz ist das seit za. 50 Jahren gebräuchliche Gemisch der lichtempfindlichen Lösung. Benutzt man statt des braunen (basischen) Ammoniumferrizitrates das etwas anders zusammengesetzte grüne (saure) Ammoniumferrizitrat, so erhält man bedeutend größere Lichtempfindlichkeit. Beimengung von Ferrioxalat oder seiner Doppelsalze steigert ebenfalls die Lichtempfindlichkeit, ebenso ein Zusatz von Oxalsäure. Man kann auch statt des Ammoniumferrizitrates Mischungen von Ammoniumzitrat und Eisenchlorid benutzen, wobei sich Ferrizitrat (beziehungsweise mit überschüssigem Ammoniumzitrat dessen Doppelsalz) bildet. Auch Ferritartrat-Zusatz erhöht die Empfindlichkeit der Zitrate.

Zyanotyppapier von mittlerer Empfindlichkeit mit braunem Ferriammoniumzitrat.

Man mischt eine Lösung von 15 g braunem Ferriammoniumzitrat[1]) gelöst in 60 ccm Wasser[2]) mit einer Lösung von 8 g rotem Blutlaugensalz in 40 ccm Wasser. Überschuß des Ammoniumferrizitrats im Ver-

1) Diese Vorschrift ist Eders „Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie", 12. vnd 13. Aufl., 1927, S. 175 entnommen.

2) L. P. Clerc gibt ähnliche Mischungsverhältnisse wie Eder als Optimum an: 5 g rotes Blutlaugensalz, 9,5 g braunes Ferriammoniumzitrat und Wasser bis

hältnis zum roten Blutlaugensalz begünstigt die Entstehung eines feurigen Blau in der Kopie. Die Mischung muß im Dunkeln aufbewahrt werden. Ein Zusatz von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proz. Oxalsäure zur fertigen Zyanotypiemischung erhöht die Empfindlichkeit, auch tritt das Bild beim Kopieren deutlicher hervor. Es ist empfehlenswert, jeden Bestandteil für sich in Wasser zu lösen, filtrieren und dann erst zu mischen. Diese Mischung muß im Dunkeln aufbewahrt werden und hält sich wochenlang [1]). — Das Zyanotypieverfahren ist leicht und mit sicherem Erfolge auszuführen, wenn man reine Präparate benutzt. Das rote Blutlaugensalz ist oft oberflächlich zersetzt (Entstehung von Ferrozyankalium) und gibt dann eine grünlichblaue statt gelbbraune Lösung; man spült dann in diesem Falle die Kristalle auf ein Porzellansieb gut mit destilliertem Wasser ab, bis der reine Kristall zum Vorschein kommt. Auch das im Handel befindliche zitronensaure Eisenoxydammoniak enthält häufig Eisenoxydulsalz und gibt dann eine stark grünblau gefärbte Lösung, welche die Reinheit der Weißen in den Lichtpausen schädigt.

Bemerkt man eine Blaufärbung der Lösung beim Zusatz von rotem Blutlaugensalz, so setzt man zur Ferrisalzlösung vor dem Vermischen mit der anderen Lösung soviel von 5proz. Kaliumpermanganatlösung zu, bis beim Zusatz von rotem Blutlaugensalz keine Blaufärbung mehr eintritt. Man erhält auf diese Weise eine von Ferrosalz freie Präparation.

Wandrowsky empfiehlt bei Anwesenheit von Ferrozyankalium im roten Blutlaugensalz der auf 50 Grad erwärmten Lösung in kleinen Mengen Bromwasser beizumischen, bis eine Probe keine Blaufärbung mit reiner Ferrisalzlösung mehr anzeigt.

H. Wandrowsky[2]) benützt zur fabrikationsmäßigen Herstellung des Zyanotyppapieres braunes Ferriammoniumzitrat und fügt zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit, im Verhältnis zu 850 g braunes Ferriammoniumzitrat — 300 g Zitronensäure zu. Bei diesen Mengenverhältnissen wird die gleiche Wirkung wie mit dem

---

zum Gesamt-Volum = 100 ccm (Clerc, La technique photographique, II, 1927, S. 566).

1) Die Lösung der Ferriammoniumzitrate ist in der Kälte im Dunkeln ziemlich lange haltbar, nicht aber in der Wärme. — Die fertig gemischten Zyanotyplösungen werden haltbarer durch Zusatz von etwas ameisensaurem Natrium (Formiat) oder man läßt ein Stückchen Kampfer auf dem lichtempfindlichen Gemische schwimmen (Clerc). — Auch zeichnen sich die oben angegebenen Mischungen mit Zusatz von etwas Kaliumchromat durch erhöhte Haltbarkeit aus.

2) H. Wandrowsky, Die Lichtpausverfahren, Verlag d. Papier-Ztg., 1920.

grünen Ferriammoniumzitrat erzielt. Praktischerweise verfährt man so, daß man sich von dem Ferriammoniumzitrat im angegebenen Verhältnis mit Zitronensäure eine Vorratlösung herstellt und diese dann für den Gebrauch mit einer entsprechenden Menge einer Ferrizyankalium-Lösung mischt. In fünf Liter heißem Wasser werden 3400 g braunes Ferriammoniumzitrat und 1200 g Zitronensäure gelöst und soviel Wasser zugegeben, daß es im gesamten 10 Liter Flüssigkeit sind. Ein Liter dieser Vorratslösung enthält also 340 g Ammoniumzitrat und 120 g Zitronensäure.

Die Lösung im Dunkeln aufbewahrt ist gut haltbar.

Von dem roten Blutlaugensalz wird eine Vorratslösung hergestellt, daß sie im Liter 200 g rotes Blutlaugensalz enthält.

Beide Lösungen werden zum Gebrauch zu gleichen Teilen gemischt und mit soviel Wasser verdünnt, um bei einer bestimmten Papiersorte auf der Streichmaschine za. 1000 Quadratmeter Papier anzufertigen. Für ein weiches, saugfähiges Papier wird folgende Zusammenstellung empfohlen:

Ferriammoniumzitratlösung	2500 ccm
Ferrizyankaliumlösung	2500 ccm
Wasser.	10000 ccm.

Für starkgeleimtes Papier ist die Zusammenstellung konzentrierter zu halten. Für fabrikationsmäßige Herstellung siehe die folgenden Kapitel S. 44.

Das Zyanotyppapier mit braunem Ferriammoniumzitrat war durch Jahrzehnte allein in Verwendung. Es ist nämlich gut haltbar, gibt kontrastreichere Kopien als die empfindlicheren Blaupauspapiere. Auch die fertig gemischte sensible Eisen-Blutlaugensalz-Mischung kam gebrauchsfertig in den Handel [1]) und hält sich in Steinzeugkrügen oder Flaschen an kühlen Orten lange Zeit brauchbar.

Gegenwärtig zieht man meistens die wesentlich empfindlicheren Zyanotyppapiere mit dem grünen Eisensalz vor.

Zyanotyppapier mit grünem Ferriammoniumzitrat.

Benutzt man im Zyanotypieverfahren statt des braunen (basischen) Ammoniumferrizitrats das im Handel (z. B. von Merck in Darmstadt oder Gehe & Co.) vorkommende, etwas anders zusammengesetzte (saure) grüne Ammoniumferrizitrat (das als ein Gemenge von neutralem Ammoniumferrizitrat mit saurem Ammoniumferrizitrat und Ferrizitrat aufgefaßt werden kann), so erhält man

---

1) Solche gebrauchsfertige Sensibilisierungsflüssigkeiten fand Eder in den achtziger Jahren im Handel vor, sie kamen von Frankreich, waren mit braunem Ferriammoniumzitrat hergestellt und besaßen ein spez. Gew 1,10. — Die auf S. 35 angegebene Ederschе Vorschrift mit braunem Ferriammoniumzitrat liefert Flüssigkeiten von spez. Gew. 1,11; vermindert man den Wassergehalt auf $^2/_3$ der dort angegebenen Wassermenge, so resultiert eine Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,16, das bei Verwendung der halben Wassermenge auf 1,20 steigt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bedeutend (beiläufig 8mal) größere Empfindlichkeit, jedoch muß das Mischungsverhältnis ein anderes sein (E. Valenta 1897): Man löst 25 g grünes Ammoniumferrizitrat in 60 ccm Wasser und mischt es mit einer Lösung von 9 g rotem Blutlaugensalz in 60 ccm Wasser [1]). Später wurde erkannt, daß durch Zusatz von ungefähr $^1/_2$ g Oxalsäure oder Ammoniumoxalat auf obiges Gemisch von 120 ccm die Empfindlichkeit des Zyanotyppapieres erhöht werden kann. Zusatz von ungefähr 0,2—0,8 g Ammoniumbichromat oder Natriumbichromat auf das obige Quantum vermehrt die Intensität der Blaupausen und erhöht die Reinheit der Weißen, da das Bichromat an den belichteten Stellen unlöslich und somit das Berlinerblau zurückgehalten wird.

Die mit grünem Ferriammoniumzitrat hergestellten Lichtpauspapiere werden als normalempfindlich bezeichnet.

Darnach ergibt sich folgende Zusammenfassung [1]) der Mischungsverhältnisse; hierbei empfiehlt es sich, das Bichromat und das Oxalat in einem Teil des Wassers zuvor aufzulösen:

A. Grünes Ferriammoniumzitrat	25 g
Destilliertes Wasser	50 ccm
B. Rotes Blutlaugensalz	9 g
Destilliertes Wasser	40 ccm

Die Mischung von A und B wird durch Zusatz von etwa 20 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:100) von Ferrosalz befreit.

C. Ammoniumbichromat	0,5 g
Wasser	20 ccm
D. Ammoniumoxalat	0,3 g
Wasser	10 ccm

Es empfiehlt sich, die Lösung A und B zuerst vorzunehmen, dann C zuzusetzen und die Flüssigkeit über Nacht stehen zu lassen, und dann erst die Lösung D (zwecks Steigerung der Empfindlichkeit) hinzuzufügen, welche übrigens nicht unbedingt notwendig ist. — Die Zyanotyp-Sensibilisierungsflüssigkeit hat ungefähr das spez. Gew. 1,12 — mit $^2/_3$ der Wassermenge ist das spez. Gew. 1,17. — Die Blaupausen werden mit Wasser gut gewaschen. Bringt man die fertigen Kopien in verdünnte Ammoniumpersulfatlösung (etwa 1:100), so nehmen sie einen tiefen blauen Ton an.

---

1) Nach Eder „Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie", 12. und 13. Aufl., 1927.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Falls man sich mit weniger intensiver Blaufärbung der Blaupausen genügt, kann die Wassermenge in obenstehender Vorschrift um etwa $^1/_3$ erhöht werden.

Mitunter erweist sich ein Zusatz von Stärkekleister zur Zyanotypmischung als vorteilhaft, wenn die Zyanotypflüssigkeit in schwach geleimtem Papier allzusehr einsinkt. Miethe empfahl, 3 g Stärke mit 75 ccm Wasser unter Umrühren zu erhitzen, bis ein durchsichtiger Kleister entsteht, und nach dem Abkühlen davon 30 g zu entnehmen, in einer Porzellanschale zu verreiben und 4 ccm einer Lösung von grünem Ferriammoniumzitrat (8 g in 30 Wasser gelöst) und 4 ccm rote Blutlaugensalzlösung (1 : 3) gleichmäßig einzuverleiben; die ziemlich dickflüssige Masse wird dann mit einem Borstenpinsel auf das Papier aufgestrichen und mit einem Dachshaarpinsel verrieben (Atelier d. Photographen, 1918, Nr. 4. — Eine ähnliche Vorschrift ist in Eders Jahrbuch f. Phot., 1906, S. 531 angegeben).

Zyanotyppapier mit oxalsauren Salzen.

Die Wirkung kleiner Mengen von Oxalaten auf die Steigerung der Empfindlichkeit der Zitrate wurde bereits vorhin erwähnt. Es läßt sich aber Ferrioxalat ganz analog dem Ferriammoniumzitrat verwenden und gibt gute Zyanotyppapiere. Es existieren verschiedene derartige Vorschriften[1]), wovon folgende sich gut bewährte (Eder): 10 g Natrium — oder Ammoniumferrioxalat gelöst in 40 ccm Wasser werden gemischt mit einer Lösung von 10 g rotem Blutlaugensalz und 40 ccm Wasser. Die Lösungen sind einzeln zu filtrieren und dann zu mischen. — Die damit hergestellten Papiere sind aber etwas weniger haltbar[2]) als die Zitrat-Papiere.

Eine größere Haltbarkeit der Papiere erzielt man, wenn man zur Präparation ein Gemisch von Ammoniumferrioxalat und Ferriammoniumzitratlösung verwendet. Eine gut bewährte Vorschrift ist folgende: 20 g Ammoniumferrizitrat gelöst in 80 ccm Wasser, 6 g Ammoniumferrioxalat in 60 ccm Wasser, 5 g rotes Blutlaugensalz in 50 ccm Wasser, 1 g Zitronensäure in 10 ccm Wasser. Die Lösungen sind einzeln zu filtrieren und zu mischen. Die Zitronensäure, also za. $^1/_2$ Proz., hält die Weißen klar, beschleunigt den Kopierprozeß und man erhält ein Papier, das intensiv blau druckt. Dieses Papier kopiert bei Sonnenlicht in ca. 2 Minuten. Das Papier hält sich mehrere Monate. — Nach einer Vorschrift in Eders „Rezepte und Tabellen“ 1927, S. 176, werden 160 g braunes Ferriammoniumzitrat, 30 g Ferriammoniumoxalat (o. das Natriumdoppelsalz) und

---

1) Schnauss (Phot. Archiv 1863, S. 299); Carey Lea (Phot. Archiv 1864, S. 41 und 237); H. Schwarz (Dinglers Polytechn. Journal Bd. 218, S. 61); Lagrange (Phot. Wochenblatt 1887, S. 418).

2) Zusatz von Ammoniumoxalat erhöht die Haltbarkeit und steigert die Kontraste.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

130 g rotes Blutlaugensalz in 1000 ccm Wasser gelöst, auch hier ist ein Zitronensäurezusatz förderlich. — Nach Bertsch, D.R.P. Nr. 320 981 (vom 6. 6. 1920), werden die mit Alkaliferrioxalaten hergestellten Zyanotyppapiere noch bedeutend haltbarer, wenn man 10—20 Proz. des Gewichtes des Alkaliferrioxalates neutrales Kalium- oder Natriumoxalat zusetzt. Die Striche der Kopien werden dann schneeweiß, der Grund tiefblau.

Anschließend an die Mitteilung von E. Valenta[1]), daß man bei Zusatz von Zitronensäure ein Papier erhält, das intensiv blau kopiert, wurde über die Reaktionen, welche sich unter dem Einfluß des Lichtes vollziehen, von R. Namias[2]) folgende Beobachtung gemacht: Im allgemeinen wird angenommen, daß die Reaktion, welche bei der Belichtung des Zyanotyppapieres sich vollzieht, eine Reduktion des zitronensauren Eisenoxydes zu zitronensaurem Eisenoxydul darstellt; das letztere wirkt in Gegenwart von Wasser auf das Kaliumferrizyanid und liefert Ferriferrozyanid, das als Turnbullsblau bezeichnet wird. Diese Reaktion ist in der Tat die hauptsächlichste, welche sich zu Beginn der Belichtung vollzieht. Wenn jedoch die Exposition sich stark verlängert, so nimmt das Bild, statt an Intensität zuzunehmen, ab; denn auch das Ferroferrizyanid wird reduziert, indem es Ferrozyanid liefert. Das Ferroferrozyanid, welches sehr wenig gefärbt ist, liefert schwache Bilder, welche nach und nach an Intensität zunehmen, wenn sie an der Luft trocknen, denn das Ferroferrozyanid oxydiert an der Luft, indem es besonders Ferriferrozyanid (Preußisches Blau) liefert. Indem man das überexponierte Papier in einer einprozentigen Salpetersäurelösung eintaucht, ruft man rasch die Oxydation und deshalb die Vermehrung des Blau hervor. So wurde festgestellt, daß, wenn das Papier eine bemerkliche Menge von Zitronensäure oder Weinsteinsäure enthält, es viel rascher am Lichte blau wird. In diesem Falle ist die Reaktion, welche sich bei der Belichtung vollzieht, nicht die Reduktion des Eisenoxydsalzes zu Eisenoxydulsalz, sondern die Reduktion des Ferrizyanids zu Ferrozyanid. Da jedoch die Eisenoxydsalze sehr hygroskopisch sind, so erhält man direkt bei der Belichtung die Bildung von Blau, welches in diesem Falle Ferriferrozyanid oder preußisches Blau ist. Nach Art der Substanzen, welche in die lichtempfindliche Präparation des Zyanotyppapieres eintreten, und der Lichteindruck der richtige oder ein übertriebener ist, wird ein blaues Bild erzielt, welches aus Turnbullblau oder Preußischblau besteht. Man kann als richtig annehmen, daß das Bild nicht durch eine dieser beiden Sorten Blau allein gebildet wird. Diese Erscheinung erklärt die verschiedenen Ergebnisse, die man erhält, wenn man den blauen Bildern andere Farbtöne geben will.

Zyanotyppapier mit weinsaurem Eisenoxyd (Ferritartrat).

Ein Gemisch von weinsaurem Eisenoxyd (Ferritartrat) mit rotem Blutlaugensalz ist auf Papier merklich empfindlicher als das braune zitronensaure Salz. Es wurde von Fisch eine derartige gute Vor-

---

1) Phot. Korresp. 1897. S. 74.
2) Eders Jahrbuch 1902. S. 126.

schrift publiziert[1]), jedoch ist sein Tartratpapier nicht genügend haltbar.

Zyanotyppapiere mit Gemischen von Ferrisalzen, mit Molybdänsäure, Kobalti-, Mangani-Salzen und anderen.

Eisenblaupapiere mit erhöhter Empfindlichkeit werden erzielt nach D. R. P. Nr. 206 320 für die Neue Photographische Gesellschaft, wenn man Molybdänsäurederivate[2]) dem Eisenoxydgemisch zusetzt und nach D. R. P. 209 251 für Richard Schwickert in Freiburg i. B. auch bei Verbindungen solcher Metalle, die gleich dem Molybdän in ihrer höheren Oxydationsstufe Lichtempfindlichkeit zeigen[3]). Solche Verbindungen sind die Salze des Uranyls, des Kobalt- und des Manganoxyds. Bereitet man z. B. eine Normalmischung von rotem Blutlaugensalz und Ferriammoniumzitrat und setzt diesem Gemisch kleinere Mengen von Uranylnitrat und Ammoniumoxalat, Kobaltioxalat oder Manganisalz, das nach Lumière (s. diesen Band S. 202) bereitet wurde, hinzu, so sind die mit Zusätzen genannter Oxydsalze sensibilisierten Papiere erheblich empfindlicher als das mit der Normallösung präparierte. — Beispiel 1: Uranylnitrat in Eisenblaupapieren. a) 3,8 g Ferriammoniumzitrat, 20 ccm Wasser, b) 0,5 g Ferrizyankalium, 0,5 g Uranylnitrat und Ammoniumoxalat, 20 ccm Wasser. Zum Gebrauch mische man gleiche Teile a und b. — Beispiel 2: Kobaltioxalat in Eisenblaupapieren. a) 3,8 g Ferriammoniumzitrat, 20 ccm Wasser, b) 5 g Ferrizyankalium; 20 ccm einer dreiprozentigen Lösung von Kobaltioxalat. Zum Gebrauch mische man gleiche Teile a und b. — Beispiel 3: Manganisalze in Eisenblaupapieren. a) 3,8 g Ferriammoniumzitrat, 20 ccm Wasser, b) 5 g Ferrizyankalium, 15 ccm Wasser, 5 ccm der Manganisalzlösung nach Lumière (Eders Jahrbuch 1893, S. 48). Zum Gebrauch mische man gleiche Teile a und b.

---

1) Fisch mischt: A. 95 g Weinsäure, 375 ccm Wasser, 80 ccm flüssiges Eisenchlorid von 45 Be. und 175 ccm Ammoniakflüssigkeit (jedenfalls nur bis zur Neutralisierung der Weinsäure. Anm. d. Verf.), B. 80 g Ferrizyankalium und 370 ccm Wasser. Beide Lösungen werden gemischt. (Fisch, La Photocopie 1886, S. 28.)

2) Molybdänsäure gelöst in verdünnter Schwefelsäure soll sich nach Phipson im Sonnenlichte bläuen, im Finstern wieder entfärben. Eder zeigte schon früher, daß eine Bläuung nur bei Anwesenheit organischer Substanzen erfolgt und daß dann die blaue Farbe im Finstern nicht mehr verschwindet. Gemische mit Zucker werden sowohl im Lichte, wie bei Lichtabschluß blau (Bildung von Molybdänoxyd zufolge einer Reduktion), aber im ersteren Falle erfolgt die Reduktion rascher. Eder, Sitzungsberichte der k. Akad. der Wissenschaften in Wien 1885.

3) Eders Jahrb. 1910, S. 527.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Rotorange Eisenkopien [1]) erhält man, wenn der Eisenblaulösung etwas gesättigte Chlorkupferlösung zugesetzt oder das Papier vorher mit Chlorkupferlösung getränkt wird.

Der Dürener Fabrik Renker & Co. wurde ein Verfahren patentiert (D.R.P. 403 586) zur Herstellung von Eisenblaupapier, das nach dem Auftragen einer Lösung von Doppelsalzen des dreiwertigen Eisens oder einem Gemisch dieser Salze lichtempfindlich gemacht und nach dem Trocknen mit dem fein gepulverten roten Blutlaugensalz eingerieben wird [2]).

Dürener Fabrik präparierter Papiere Renker & Co., Niederau, Kr. Düren. Herstellung von Eisenblaupapier, das beim Belichten unter einem lichtdurchlässigen Original farbige Linien auf blauem Grunde ergibt, dad. gek., daß entweder der lichtempfindlichen Präparationsflüßigkeit von vornherein solche Teer- oder Pflanzenfarbstoffe zugesetzt werden, die mit den in ihr enthaltenen Eisen-Salzen keine unlöslichen Niederschläge geben, sondern durch ihren Farbton die Haltbarkeit dieser Papiere in günstiger Weise beeinflussen, oder daß das zu präparierende Papier vor der Behandlung mit der lichtempfindlichen Flüßigkeit einseitig mit einem Aufstrich einer wässigen oder alkoh. Lösung eines derartigen Farbstoffs versehen und nachher in üblicher Weise für den Eisen-Blauprozeß präpariert wird. — Der grüne Ton, den jedes Eisen-Blaupapier mit fortschreitendem Alter annimmt, wird durch die Komplementärwirkung der in der Emulsion enthaltenen orange oder roten Farbstoffe in weiß ausgeglichen. Ferner läßt sich durch geeignete Wahl des Farbstoffs erreichen, daß die bei der Herstellung einer Kopie auf derartig vorbehandeltem Papier entstandenen farbigen Linien der Zeichnung dem Durchgang chemisch wirksamer Strahlen den gleichen Widerstand entgegensetzen, wie die belichteten blauen Teile des Grundes, wodurch es unmöglich gemacht wird, von einer derartigen Lichtpause weitere Kopien, sei es auf dem Wege der bekannten Lichtpauseverfahren, sei es auf photographischem Wege, herzustellen. Hierdurch wird auch jede mißbräuchliche Nachbildung einer derartigen Zeichnung durch Lichtpauskopien ausgeschlossen. Man bestreicht z. B. geeignetes Rohpapier mit einer Lösung aus grünem Ferriammoniumzitrat, Ferrizyankalium und etwas Azogelb in Wasser einseitig und trocknet an der Luft oder durch Wärme; bzw. bestreicht das Papier mit einer mit Wasser verdünnten Lösung von Benzoechtrot in technischem Alkohol einseitig, trocknet und behandelt dann mit der lichtempfindlichen Lösung aus Ferriammoniumzitrat und Ferrizyankalium in Wasser nach. (D. R. P. 341 735, Kl. 57 b vom 15. 2. 1921, ausg. 7. 10. 1921.) Chem. Zentralbl. 1921, Bd. IV, Techn. Teil S. 1292.

Rohpapiere und Präparation derselben mit der lichtempfindlichen Zyanotyplösung.

Von dem zur Herstellung von Zyanotyppapier zu verwendenden Rohpapier muß man Reinheit und korrekte Leimung, wenigstens soweit es für Handpräparation in Frage kommt, in dem Sinne ver-

1) Phot. Chron. 1902, S. 281. Eders Jahrbuch 1902, S. 590.
2) Chemiker Ztg. 1925, S. 220.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

langen, daß die unbelichtete Eisensalz-Mischung aus den Weißen des Papieres sich gut auswaschen läßt. Zur Probe auf die Tauglichkeit eines Papieres für Zyanotypie bestreicht man ein Stück desselben mit einer der angegebenen lichtempfindlichen Eisensalz-Gemische in der Dunkelkammer (gelbes Licht), läßt trocknen und wäscht dann (ohne zu belichten) mit Wasser aus: Geeignetes Papier muß hierbei rein weiß werden, unreines Papier bleibt mehr oder weniger bräunlichgelb tingiert, letzteres ist für das Zyanotypverfahren ungeeignet.

E. Valenta gibt zur Prüfung der Eignung eines Papieres für Blaupausen folgendes Verfahren an: In einem Reagenzglas übergießt man einen Papierstreifen mit einer Mischung gleicher Teile einer 25prozentigen Lösung von grünem Ferriammoniumzitrat und 14prozentigem Ferrizyankalium, erhitzt zum Kochen, nimmt den Streifen aus dem Glase und wäscht ihn gut ab. Er wird keine oder nur eine sehr geringe Färbung angenommen haben. Manche Papiere, die stark reagierend (bläuend) wirken, führen das rasche Verderben der Zyanotyppapiere herbei. (Phot. Korresp. 1915, S. 57.)

Man kann auch das Rohpapier für Zyanotypie und Silbereisenkopierverfahren zur Erhöhung der Haltbarkeit der sensiblen Eisenpapiere mit saurer oder neutraler Kaliumchromatlösung vorpräparieren (baden oder Zusatz zum Papierzeug). Es wird dadurch der Selbstreduktion der Eisensalzschicht entgegengewirkt. (Ad. Basler, D.R.P. 241157 vom 19. Okt. 1910. — Eders Jahrb. f. Phot. 1912, S. 321.)

Das geeignete Papier (gute Zeichenpapiere oder photographisches Rohpapier) wird am besten mit Heftnägeln auf ein Brett gespannt und die lichtempfindliche Lösung mittels eines breiten Borstenpinsels rasch aufgetragen und mittels eines Vertreibpinsels egalisiert. Selbstverständlich kann das Präparieren der Zyanotyppapiere auch durch Schwimmen (2 Minuten) auf der lichtempfindlichen Lösung erfolgen, in diesem Falle muß die Lösung mit Wasser um die Hälfte verdünnt werden.

Für Lichtpausen von technischen Zeichnungen bedient man sich wenig geleimter Papiere. Will man aber Halbtonbilder kopieren, so ist gut geleimtes (gelatiniertes) Papier zu empfehlen, weil sie auf solchem mit reichen Details und größerer Gradation erscheinen.

Die Dürener Fabrik präparierter Papiere, Renker & Co., Niederau, Kr. Düren, Rhld., erhielt ein D. R. P. zur Herstellung von Eisenblaupapier von erhöhter Haltbarkeitsdauer, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung Papiere benutzt werden, die mit einer Mischung von Barytweiß ($BaSO_4$) oder ähnlichen neutralen Füllstoffen mit Kasein, Leim oder anderen Bindemitteln gestrichen sind.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Erzeugnisse vereinigen die bekannten Vorzüge der barytierten Papiere mit sehr großer Haltbarkeit. (D. R. P. 388 511 Kl. 57 b vom 12. 8. 1922, ausg. 14. 1. 1924; „Chem. Zentralbl." 1924, Bd. I, S. 1615.)

Duplex-Papier. H. Schmidt und W. P. Kleb nahmen ein amerikanisches Patent (U. S. P. 1599 147, vom 4. 9. 1923) auf ein Blaueisenpapier, das aus einem sehr dünnen mit der Eisenlösung völlig imprägnierten Papier besteht mit einer Unterlage eines stärkeren Papieres, das nur auf einer Seite präpariert ist. Beide Papierschichten werden durch Druck aneinander gepreßt und nach dem Kopieren getrennt.

Das frische Zyanotyp-Papier hat eine grünlichgelbe Farbe, es hält sich ziemlich lange, wenn es vor Licht und Feuchtigkeit geschützt wird.

Seit einer Reihe von Jahren ist das fertige Zyanotyppapier ein stark verlangtes Handelsprodukt geworden. Für die fabrikationsmäßige Herstellung des Zyanotyppapieres werden geeignete Rohpapiere von verschiedenen Fabriken in den Handel gebracht[1]). Von großer Bedeutung ist die Leimung des Papieres: Die lichtempfindliche Lösung soll etwas in die Oberfläche eindringen, um eine sattblaue Färbung der Kopie zu erzielen. Zu starke Leimung gibt, da die Lösung nur an der Oberfläche haftet, nur kraftlose Kopien, während bei schwacher Leimung das Bild einsinkt und man einen tonigen Grund und unreine Weißen erhält. Selbst die geeigneten Papiere weichen in ihrer Aufsaugefähigkeit stark voneinander ab. Dieses kann man bei der fabrikationsmäßigen Herstellung durch geeignete Auftragsmöglichkeiten, durch die Abstreifvorrichtungen, durch schnelleren oder langsameren Gang der unten beschriebenen Maschine ausgleichen.

Die Konzentration der Lösung schwankt mit der Stärke der Leimung; für schwach geleimtes Papier ist größerer Wasserzusatz erforderlich. Als Beispiel für die Grenzen, innerhalb deren die Zusammensetzung der Lösung schwankt, möge folgende Vorschrift nach Dr. Lux[2]) dienen: Für hartes Papier, geringe Saugfähigkeit: 3000 g Eisenammoniumzitratlösung (1000 g auf 2000 g Wasser), 1333 g rote Blutlaugensalzlösung (333 g auf 1000 g Wasser), 500 g Dextrinlösung (100 g Dextrin auf 1000 g Wasser), 10 g Kaliumbichromatlösung (1 : 10 Wasser). 2. Sehr weiches Papier, starke Aufsauge-

1) Geeignete Rohpapiere, die sich in bezug auf ihre Verwendung für Zyanotyppapier, Gallus-Eisenpapier, Sepia-Papier, in der Oberflächenbeschaffenheit, der größeren oder geringen Saugfähigkeit unterscheiden, werden geliefert u. a. von Felix Schoeller & Bauch, Neu-Kaliß i. M., Steinbach & Cie. Malmedy, Hugo Albert Schoeller in Düren, Hugo Hoesch-Königstein (Elbe), Neusiedler Papierfabrik in Wien.

2) Papier-Ztg. 1903, S. 2444. Eders Jahrbuch 1904, S. 515.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

fähigkeit: Eisenammoniumzitratlösung und rote Blutlaugensalzlösung wie oben + 5000 g Wasser. Ebenso kann man durch geeignete Vorpräparation des Papieres oder auch, wenn die Lösung nicht genügend fest auf dem Papier haftet, durch eine klebrige Masse die Lösung verdicken. Als solche kann man verwerten Gelatine, Dextrin, Arrowroot und Gummiarabikum [1]). Man kann das Papier auf folgende Weise vorpräparieren [2]): Man löse 5 Teile Arrowroot und 2 Teile Gelatine in 100 Teile Wasser, 1 Teil weißen Zucker, $^1/_2$ Teil Glyzerin und ein $^1/_4$ Teil gesättigter Lösung von Ätzkali, erhitzt dieselbe bis zum Kochen und setzt zu derselben die Gelatine-Arrowoot-Lösung. Mit dieser Flüssigkeit präpariert man zuerst das Papier und behandelt es dann weiter wie oben angegeben. Man kann auch folgendermaßen verfahren [3]), daß man zuerst das Blutlaugensalz in Wasser löst, dann Arrowroot zugibt und bis zum Kochen erhitzt. Dadurch bildet sich ein sehr gleichmäßiger Kleister. Diesem Gemisch setzt man, solange dasselbe noch heiß ist, das Eisenoxydammoniak, welches vorher in dem restlichen Teil des Wassers gelöst war, hinzu. Oder man kann auch so verfahren [4]), daß man zuerst Mondamin mit wenig kaltem Wasser verrührt, dann in siedendes Wasser einträgt und, nachdem die Kleisterbildung vervollständigt ist, auf ungefähr 40 Grad abkühlen läßt, und fügt dann das rote Blutlaugensalz und das Eisenoxydammoniak, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzu. Zur Erzielung besserer Haltbarkeit, der mit dieser Präparation bestrichenen Papiere setzt man dem Gemisch noch einige Tropfen Karbolsäure zu. Derartige Papiere müssen schnell und vollständig getrocknet sein. Das Papier hält sich dann mehrere Monate lang unverändert.

Für den Maschinen-Auftrag hat sich ein Zusatz von Dextrin zu der Eisensalzlösung sehr gut bewährt, da dieselbe auch bei längerem Stehen sich in ihrer Dickflüssigkeit wenig ändert, im Gegensatz zu der mit Stärke verdickten Lösung; letztere ist besser für Handpräpa-

---

1) Ein Gummi-Zyanotypprozeß wird von Fred Edwards beschrieben. Es werden 1 Teil von Ferriammoniumferrizitratlösung (1 : 10), 1 Teil rote Blutlaugensalzlösung (1 : 10), 2 Teile Kaliumbichromatlösung (1 : 20) und eine genügende Menge! von Gummiarabikumlösung gemischt und auf Papier gestrichen. Diese Mischung soll brillanten Blaudruck liefern. (The Amateur Photographer 1903, S. 321. Eders Jahrb. 1903, S. 547.)

2) „Practical and Junior Photographer", März 1902. Eders Jahrb. 1903, S. 547.

3) L. Fredeking, Phot. Chron. 1898. Eders Jahrb. 1899, S. 567.

4) Phot. Chron. 1905. Eders Jahrb. 1906, S. 531.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

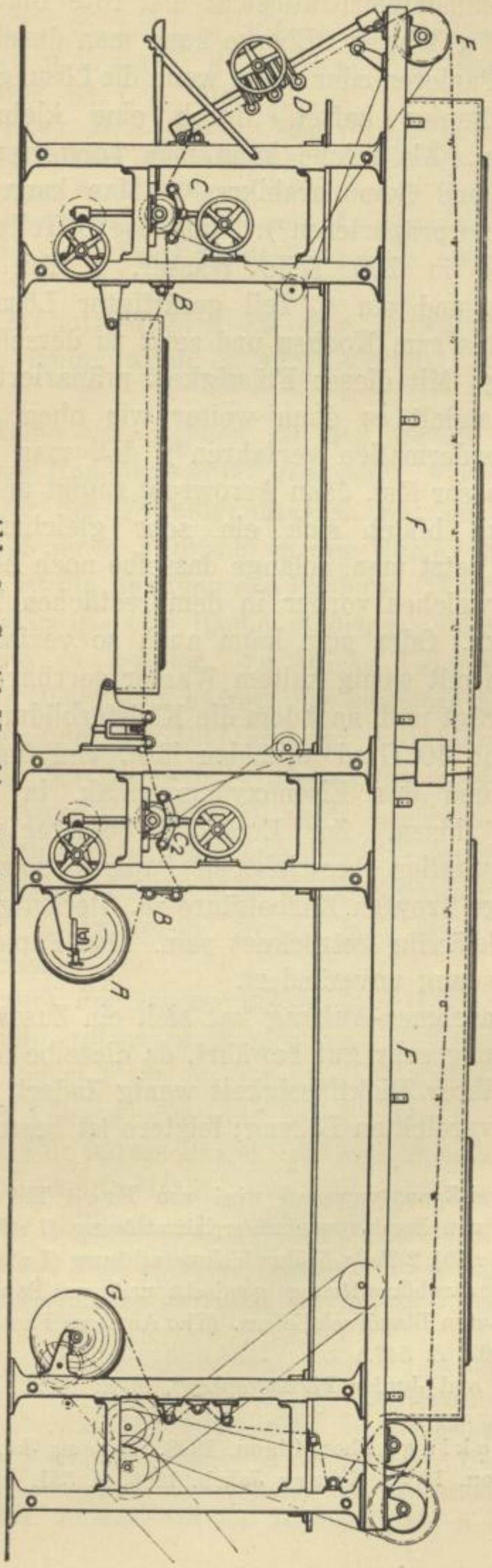


Abb. 3. Streich-Maschine für Lichtpauspapier.

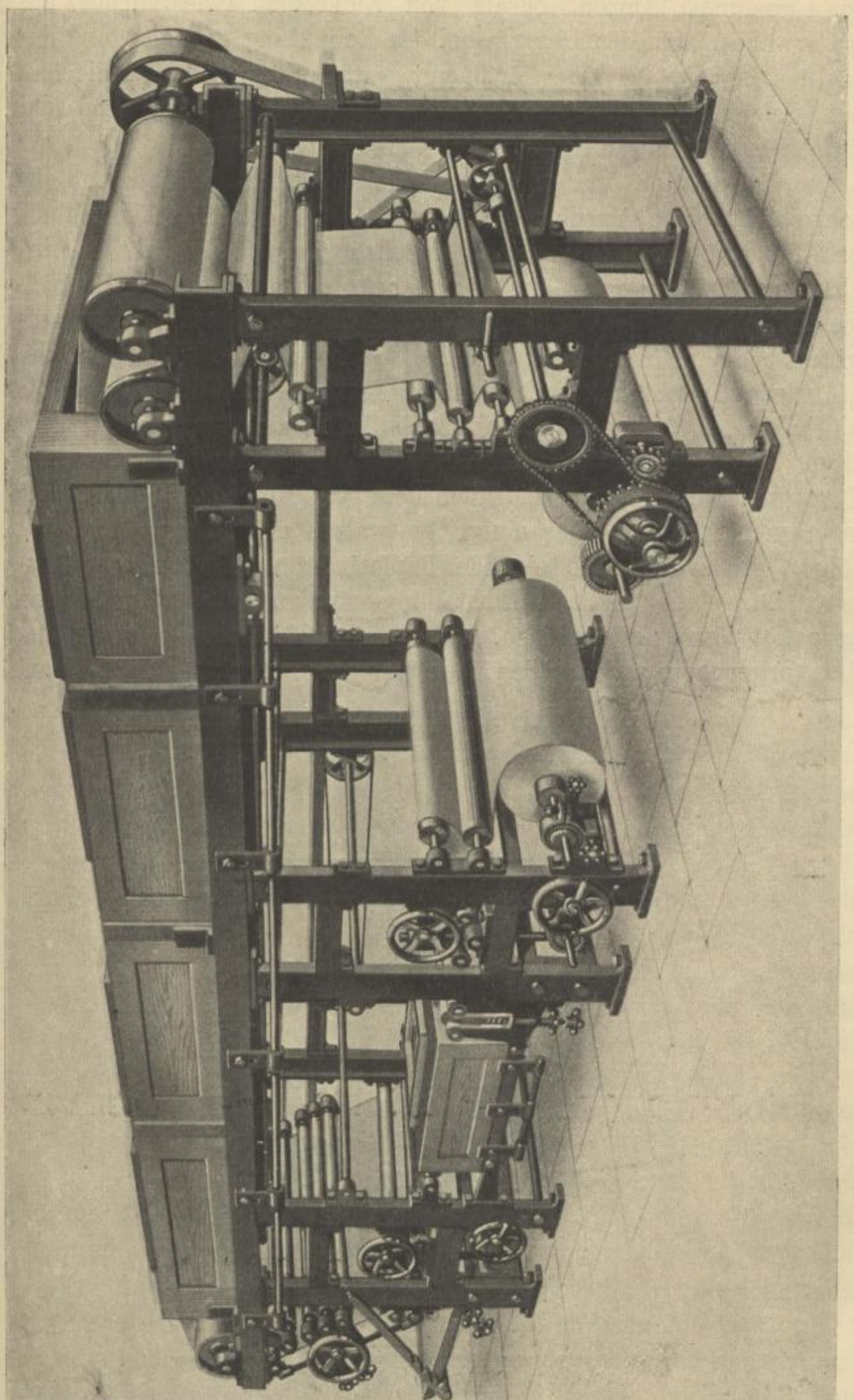


Abb. 4. Streichmaschine für Lichtpauspapier.

ration geeignet. Durch Zusatz von Bichromat (wie vorher auf S. 38 erwähnt) wird das Dextrin bei der Belichtung unlöslich und dadurch das Blau an der Oberfläche gut festgehalten, während die löslichen Salze sich immer noch leicht auswaschen lassen und die Lichtpausen ein schwach glänzendes tiefes Blau zeigen.

Zur Fabrikation von Zyanotyppapier in Rollen nachstehend die Beschreibung einer Maschine, wie solche von der Maschinenfabrik Gebr. Dörstling, G. m. b. H., Coswig i. Sa., hergestellt wird (Abb. 3 u. 4): Das Papier läuft von der Abrollvorrichtung *A* über diverse Leitwalzen *B* zu der Auftragsvorrichtung *C*. Das Auftragen erfolgt mittels einer Hartgummiwalze C_I, welche in eine Mulde eintaucht. Die Auftragvorrichtung erhält eine entgegengesetzte Richtung als die Papierbahn. Über der Auftragwalze befinden sich zwei vernickelte Walzen, welche hoch und tief verstellbar eingerichtet sind, um die Auftragsstärke zu regulieren. Nach dem Auftragen wird das Papier in schrägem Aufstieg über einige Leitwalzen einer Zugwalze *E* zugeführt. Die schräg aufsteigende Papierbahn passiert einige Glasschaber *D*, welche je nach Einstellung etwa zu viel aufgetragene Präparationslösung abstreichen. Unter dieser Vorrichtung ist ein Behälter vorgesehen, welcher das überschüssige Präparat auffängt und

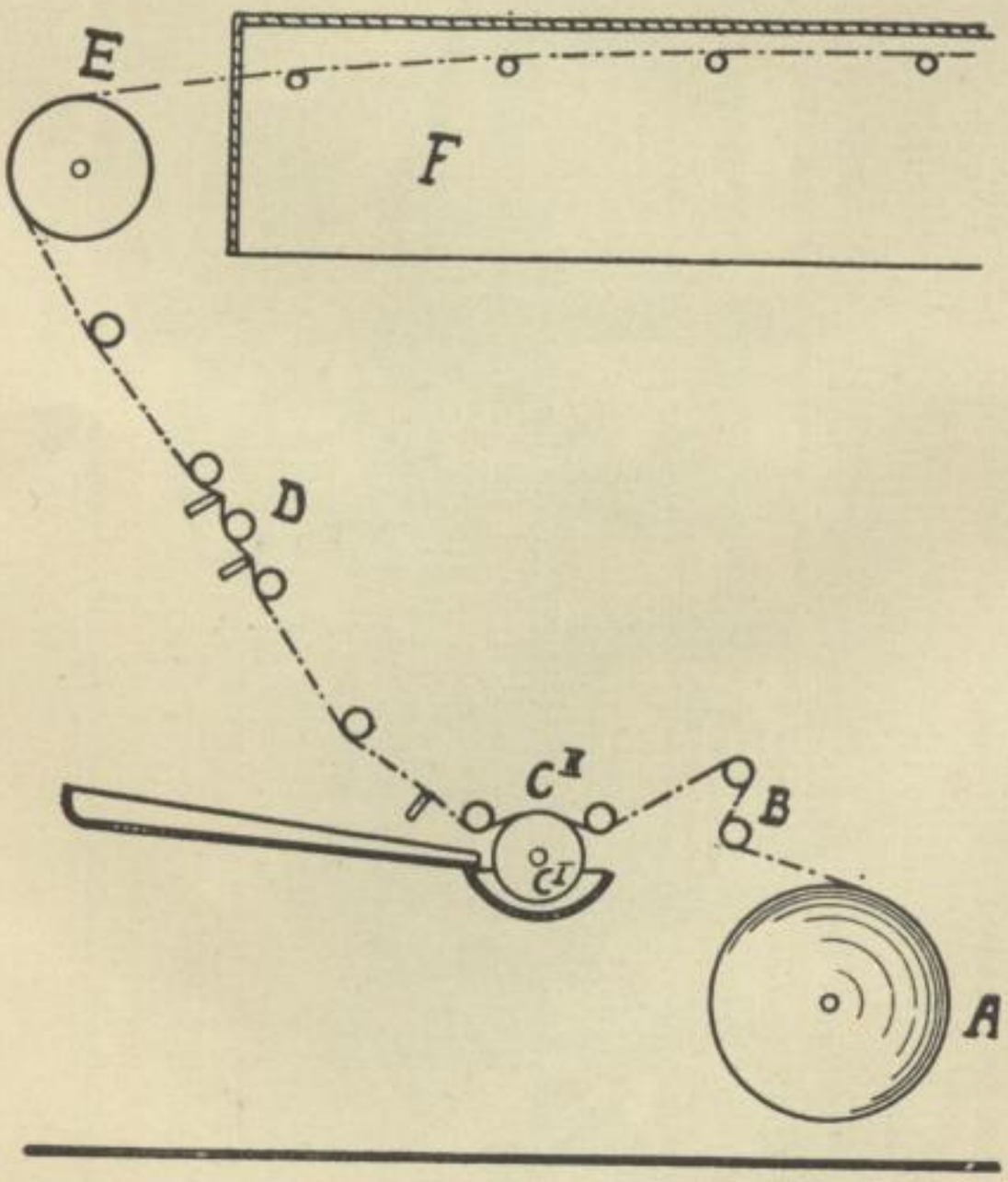


Abb. 5. Auftrags-Maschine.

der Mulde wieder zuführt. Von der Zugwalze wird das Papier durch einen Trockenkanal *Ff* geführt, an dessen Ende wieder Zugwalzen der Papierbahn die weitere Führung geben. Nach dem Verlassen der letzten Zugwalze gelangt das Papier über Spannwalzen zur Aufrollung *g*. In den Trockenkanal kann warme Luft eingeblasen werden oder die Beheizung kann mit Dampf durch Rippenheizkörper erfolgen.

Die Maschine ist mit zwei Auftragsvorrichtungen versehen, von denen jedoch im allgemeinen nur eine Auftragsvorrichtung a benutzt wird. Die zweite Auftragsvorrichtung CII dient für evt. Vorpräparation stärker saugender Papiere, ebenso auch um Papier für besondere Zwecke (bessere Haltbarkeit) je nach Art des zu verwendenden Rohstoffes mit einer dünnen Zitronensäurelösung oder Weinsteinsäurelösung vorzupräparieren.

Die schematische Zeichnung Abb. 5 gibt die Auftragsvorrichtung im einzelnen wieder: *A*-Papierrolle, *B*-Leitwalzen, *C 1*-Auftragswalze, *C 2*-Walzen für die Auftragregulierung, *D*-Abstreichvorrichtung, *E*-Führungswalze, *F*-Trockenkanal. Von der Rolle geht die Papierbahn über Leitwalzen zur Auftragwalze *C 1*, gegen die sie durch zwei vernickelte Walzen angedrückt wird; die Andrückwalzen *C 2* sind verstellbar eingerichtet, um den Auftrag regulieren zu können. Die Auftragwalze, welche in die Mulde mit der lichtempfindlichen Lösung eintaucht, dreht sich dem Laufe des Papieres entgegen, und wird die Umfangsgeschwindigkeit der Walze so gewählt, daß sie 4—6mal so groß als die Papiergeschwindigkeit ist. Diese richtet sich nach der größeren oder geringeren Saugfähigkeit des Papieres, wie nach der zu verwendeten Lösung. Der Antrieb der Auftragswalze ist so eingerichtet, daß mittels eines Vorgeleges mit Stufenscheiben die Umdrehungsgeschwindigkeit geändert werden kann und so noch eine Auftragsveränderung gegeben ist. Die Stärke des Auftrages ist von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängig, die Lösung hängt sich an den Walzenumfang und wird zwischen den Winkel der angedrückten Papierbahn und Walze mitgenommen. Über die Leitwalzen wird das Papier nach oben geführt und passiert die Abstreichvorrichtung *D*. Diese besteht aus zwei Leitwalzen, die rückseitig an die Papierbahn anliegen, und dem Abstreifer, einem abgerundeten Glaslineale. Zwischen den Raum der beiden Walzen, die rückseitig dem Papier den Halt geben, wird der Abstreifer eingedrückt. Durch stärkeres oder schwächeres Andrücken des Abstreifers wird die Auftragsmenge geregelt, der vom Papier mitgenommene Lösungs-

überschuß wird zurückgehalten, und nur soviel durchgelassen als die Papieroberfläche aufgesaugt hat.

Das Papier wird dann über die Zugwalze *E* nach dem Trockenkanal *F* geführt. Als Regel gilt, daß die Trocknung so schnell als möglich erfolgt, das Trocknen soll höchstens 3—4 Minuten in Anspruch nehmen.

Von der Art der Trockeneinrichtung hängt die Arbeitsgeschwindigkeit der Maschine ab. Im allgemeinen wird mit einer Arbeitsgeschwindigkeit von 1—$1^1/_2$ m pro Minute gearbeitet, und genügt dementsprechend ein Trockenkanal von 5 m Länge, bei einer Heizvorrichtung von Dampfschlangen, um ein gleichmäßiges Arbeiten zu gewährleisten. Nach Passieren des Trockenkanals wird das Papier wieder aufgerollt, die Aufrollvorrichtung wird mittels Bremseinrichtung reguliert, um einen gleichmäßigen Zug zu erhalten.

Von der großen Rolle werden mittels einer einfachen Vorrichtung oder mit der Hand die handelsüblichen kleineren Rollen abgewickelt und, um das Papier vor Feuchtigkeit zu schützen in Pergaminpapier verpackt.

Unter den gleichen Bedingungen erfolgt die fabrikationsmäßige Herstellung der Gallus-Eisenpapiere und der Sepia-Papiere, siehe diese in den folgenden Kapiteln.

Auf eine Maschine zum Sensibilisieren von Zyanotyppapier erhielt J. L. Cazares ein U. S. Pat. 1. 625, 349 vom 22. Nov. 1921 veröffentlicht 1928.

Kopieren des Zyanotyppapieres.

Zum Kopieren mittels des Lichtpausprozesses können Zeichnungen mit undurchsichtiger schwarzer Tusche, oder Tusche mit etwas Gummiguttae hergestellt werden; am besten eignet sich transparentes Papier (Pauspapier oder Pausleinwand). Selbstverständlich decken blaue Striche in einer Zeichnung sehr wenig, rote dagegen wirken wie schwarze. Legt man die Zeichnung unmittelbar auf die empfindliche Schicht, so entsteht eine Pause, bei welcher das Rechts und Links des Originals vertauscht ist. Wünscht man eine richtige Pause, so muß die Zeichnung mit der Rückseite des Papieres auf die empfindliche Schicht gelegt werden; ist das Papier des Originals dünn, so entstehen genügend scharfe Striche in der Pause.

Das Original wird mit dem Zyanotyppapier in einem Kopierrahmen zusammengepreßt, dem Lichte (womöglich dem Sonnenlichte) ausgesetzt und von Zeit zu Zeit das Fortschreiten der Lichtwirkung kontrolliert.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Beim Kopieren wird das Papier erst blau und dann grau (bei schmutzig-gelben Linien); diese Farbenveränderung zeigt an, daß der Kopierprozeß weit genug vorgeschritten ist, und man unterbricht dann die Lichtwirkung; es empfiehlt sich, die Kopien recht kräftig zu kopieren, da sie beim Waschen viel heller werden.

Zur Herstellung von Lichtpausen in großem Bogenformat werden Kopierrahmen benutzt, bei welchen mit Luft gefüllte Kautschukkissen das innige Anpressen der Vorlagen an das Lichtpauspapier vermitteln, auch sind die großen Kopierrahmen auf fahrbarem Gestell mit Kippvorrichtung in Anwendung [1]).

Lichtpausanstalten benutzen, um vom Tageslicht unabhängig zu sein, Kopiervorrichtungen hauptsächlich bestehend aus einem kräftigen Glaszylinder, in dessen Innern eine Bogenlampe oder Quecksilberdampflampe angebracht ist. Die zu vervielfältigende Pause wird um den Glaszylinder gelegt, das Lichtpauspapier darüber, worauf Original und Lichtpauspapier durch ein Stück Gummituch an den Glaszylinder fest angepreßt werden. Es sind Kopiervorrichtungen mit rotierendem Glaszylinder im Gebrauch, wie auch solche, bei welchem durch ein regulierbares Uhrwerk die Lampe rascher oder langsamer von oben nach unten gesenkt wird. Ebenso hat man Kopiervorrichtungen, bei denen das Lichtpauspapier an den Beleuchtungsapparaten regulierbar vorbeigeführt wird.

Größere Lichtpausanstalten bedienen sich auch einer Maschine, welche das Lichtpauspapier in einem einzigen Arbeitsgang kopiert, wäscht und trocknet.

Kopier- und Beleuchtungs-Vorrichtungen.

Um tadellose scharfe Lichtpausen zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, daß während der Belichtung Original und Lichtpauspapier im Kopierrahmen fest und faltenlos aufliegen.

Als Belichtungsrahmen sind für kleine Formate die üblichen Kopierrahmen, wie solche zum Kopieren von photographischen Negativen benutzt werden, geeignet. Zur Ausübung eines gleichmäßigen Druckes besteht der Deckel des Kopierrahmens aus 3—4 Teilen, die mit ebensoviel Leisten niedergepreßt werden. Um den Druck auf die Glasscheibe zu dämpfen, wie anderseits einen gleichmäßigen

1) Lichtpausen nach Zeichnungen auf undurchsichtigem Papier gelingen leicht, wenn man die Zeichnung gut mit Benzin oder Tetrachlorkohlenstoff etc., tränkt und das gleichfalls in Benzin getauchte Lichtpauspapier im Kopierrahmen darauf legt und exponiert. Nach beendigter Belichtung wird mit reinem Wasser gewässert und dann getrocknet (Umschau 1918, S. 680).

Druck auf Original und Lichtpauspapier auszuüben, wird zwischen Deckel und Kopierpapier eine Gummi- oder Filzplatte eingelegt. Zum Kontrollieren der Belichtung wird auf einer Seite des Kopierrahmens die Preßleiste und ein Teil des Deckels entfernt, und Einlage mit dem Papier an einer Ecke gelüftet s. Abb. 6). Bei größeren Rahmen 80 × 120 wird zweckmäßig statt der Filzeinlage ein mit Luft gefülltes Kautschukkissen angewandt, dieses verteilt den Druck sehr gleichmäßig, auch ist ein viel geringerer Druck anzuwenden, um ein inniges Anpressen der Vorlage an das Lichtpauspapier zu erhalten, wie auch ein Zerspringen der Glasscheibe vermindert ist. Bei den großen Kopierrahmen müssen die Spiegelglasscheiben entsprechend des auszuübenden Druckes bedeutend stärker sein, und sind solche Kopierrahmen zufolge ihres Gewichtes

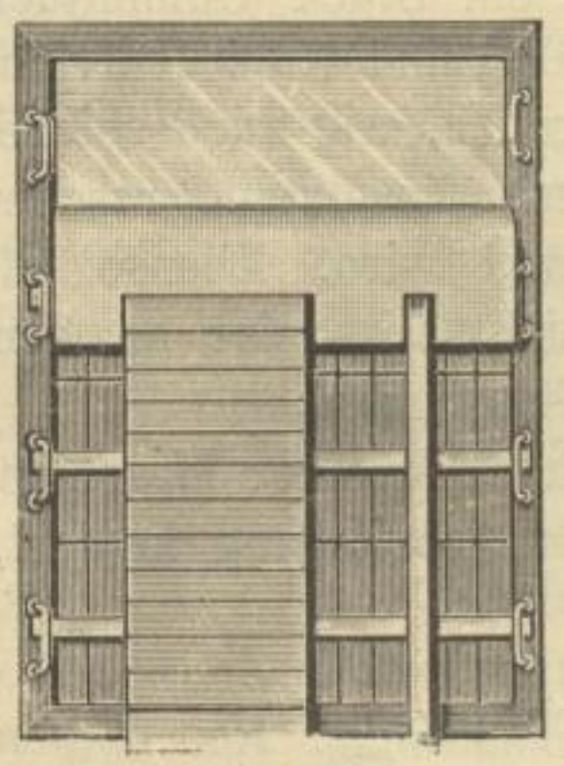


Abb. 6
Deckel des Kopierrahmens

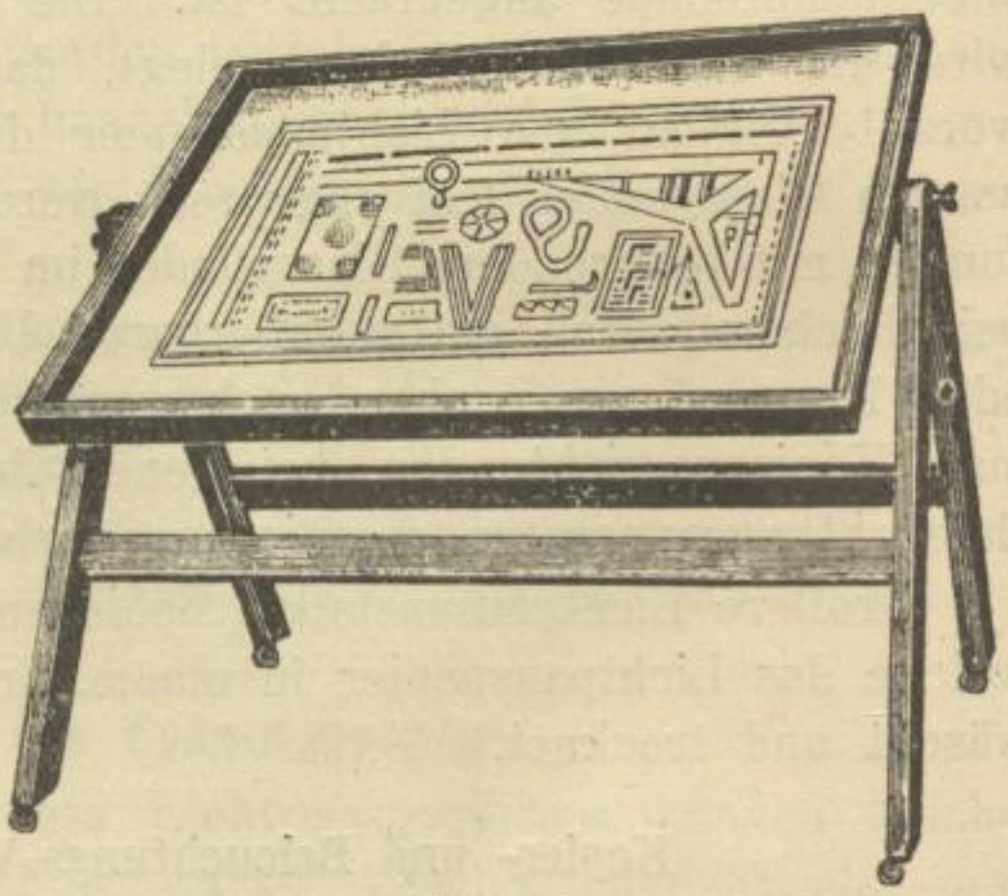


Abb. 7.
Fahrbarer Kopierrahmen.

sehr schwer zu handhaben, sie werden deshalb auf fahrbaren Gestellen gelagert, die mit Rollen versehen sind, so daß die Bedienung der Apparate bedeutend erleichtert ist (s. Abb. 7). Wesentlich leichter zu handhabende Apparate stellen jene Kopierrahmen dar, bei denen eine gebogene Glasplatte, die auf einem eisernen Rahmen liegt, die Grundlage bildet. Auf die konvexe Seite der Scheibe kommen Original und Lichtpauspapier zu liegen, über die ein Segeltuch gespannt wird, das leicht angezogen werden kann, und so ein guter Kontakt der Papiere bei faltenlosem Anpressen erreicht wird. Die Belichtungskontrolle erfolgt durch Lüften einer Ecke des Segeltuches (s. Abb. 8 u. 9). Diese Kopierapparate werden bis zu

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

einer Größe von 100 × 150 cm gebraucht. Eine gleichartige Konstruktion stellen die Kopierrahmen dar, bei denen an Stelle der gebogenen Glasplatte eine beiderseitig polierte Zelluloidplatte angewendet wird. Die Zelluloidplatte preßt Original und Papier an eine

Abb. 8.
Kopierrahmen mit gebogener Glasplatte.

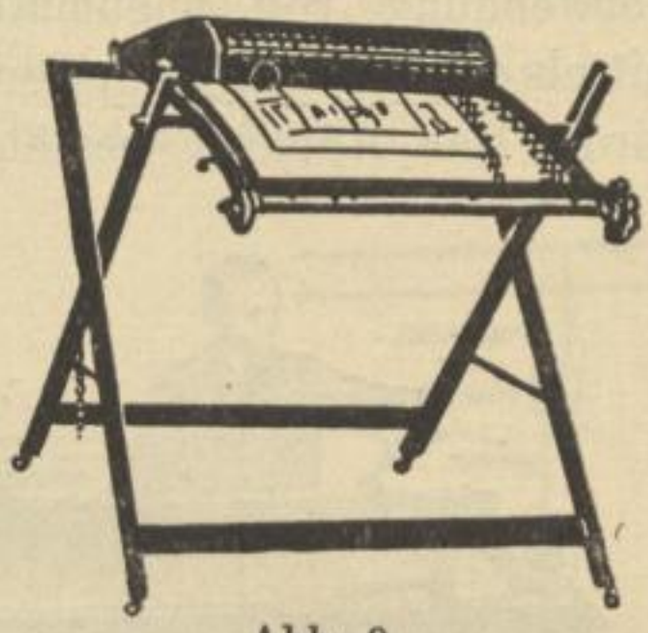


Abb. 9.
Kopierrahmen m. gebogener Glasplatte.

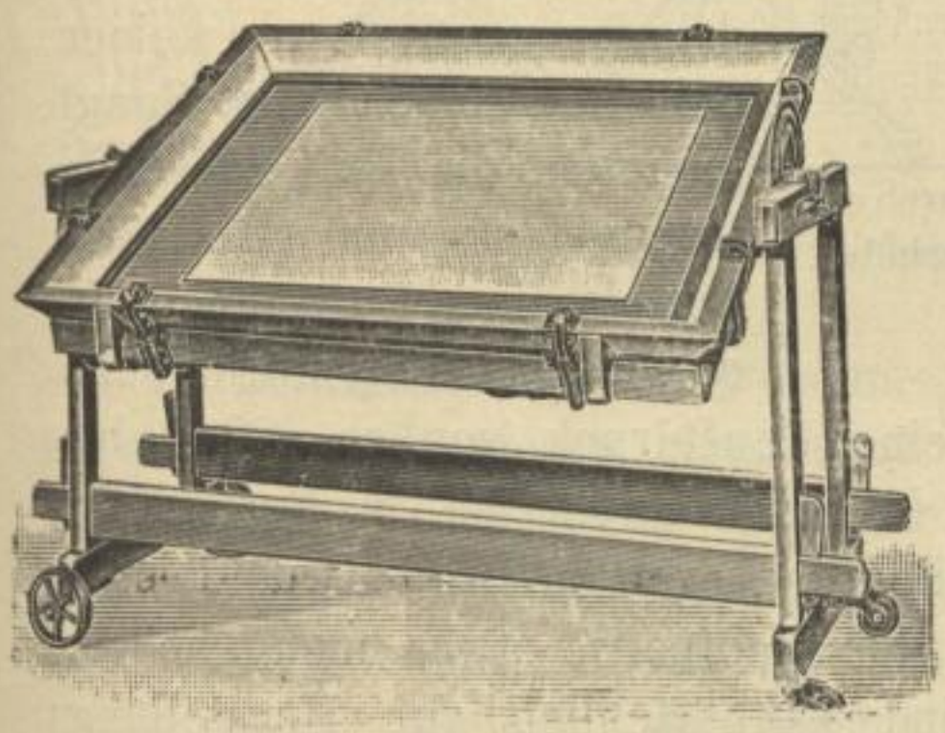


Abb. 10.
Apparat belegt, zur Belichtung fertig.

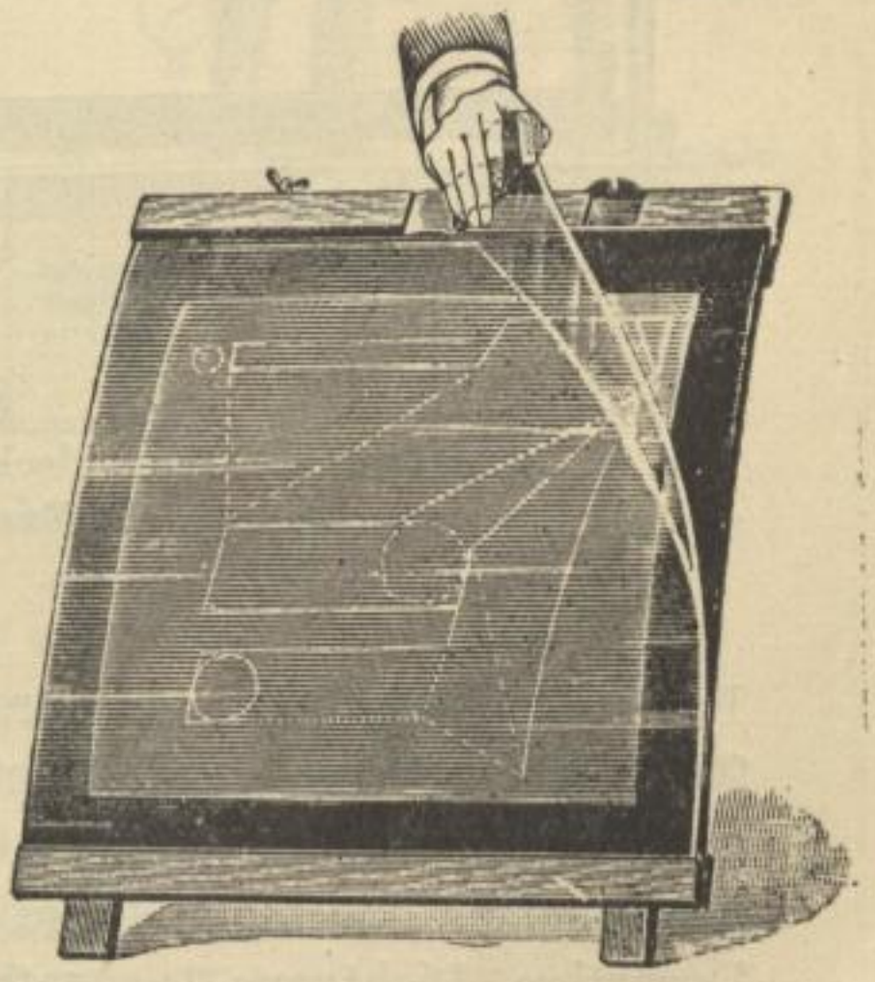


Abb. 11. Kontrolle des Kopierens.

kreuzverleimte und gekrümmte Holzplatte, mittels Flügelmuttern wird die Spannung hergestellt, und so Zeichnung und Papier glattgepreßt. Um das Fortschreiten der Belichtung zu beobachten, wird eine Flügelmutter gelöst und eine Ecke der Zelluloidplatte mit dem

Original hochgehoben. Abb. 10 zeigt den Apparat und seine Bedienung zur Belichtungskontrolle (unter dem Namen „Phönix“ von Herm. Schäuffele, Stuttgart, in den Handel gebracht).

Bei der Herstellung von Lichtpausen größeren Formats ist das Anpressen des Papieres an die Vorlage von großer Wichtigkeit, um gleichmäßig scharfe Kopien zu erreichen.

Dieses Anpressen erfolgt besonders gut und gleichmäßig bei Verwendung von pneumatischen Lichtpausapparaten, bei welchen mittels einer Luftpumpe die Luft aus dem Apparat ausgepumpt wird. Der Apparat besteht aus einem Unterrahmen, in welchem sich eine an einer Seite befestigte Gummidecke, die zur Beschickung des Apparates aufgerollt wird. Nachdem die zu kopierende Vorlage und darauf das Lichtpauspapier eingelegt wurde, kommt die Gummidecke darüber, die mittels seitlicher Druckleisten, die mit Exzenterhebel versehen, fest gegen die Glasplatte gedrückt wird, so daß ein Eindringen von Luft von keiner Seite stattfinden kann. Saugt man nun die Luft zwischen Gummidecke und Glasplatte mittels einer Luftpumpe ab, so wird das lichtempfindliche Papier und die Vorlage durch einen Luftdruck von ca. 8000 bis 9000 kg auf den Quadratmeter in innigster Weise in Berührung gebracht. Zur Kontrolle der Belichtung werden zwei Druckleisten geöffnet und die Gummidecke mit der Lichtpause etwas hochgehoben. Derartige Lichtpaus-Apparate sind hauptsächlich zur Herstellung von Lichtpausen größeren Formats in Gebrauch und ihrer Größe entsprechend auf fahrbaren Gestellen montiert. Abb. 11 und 12 veranschaulichen diesen Apparat.

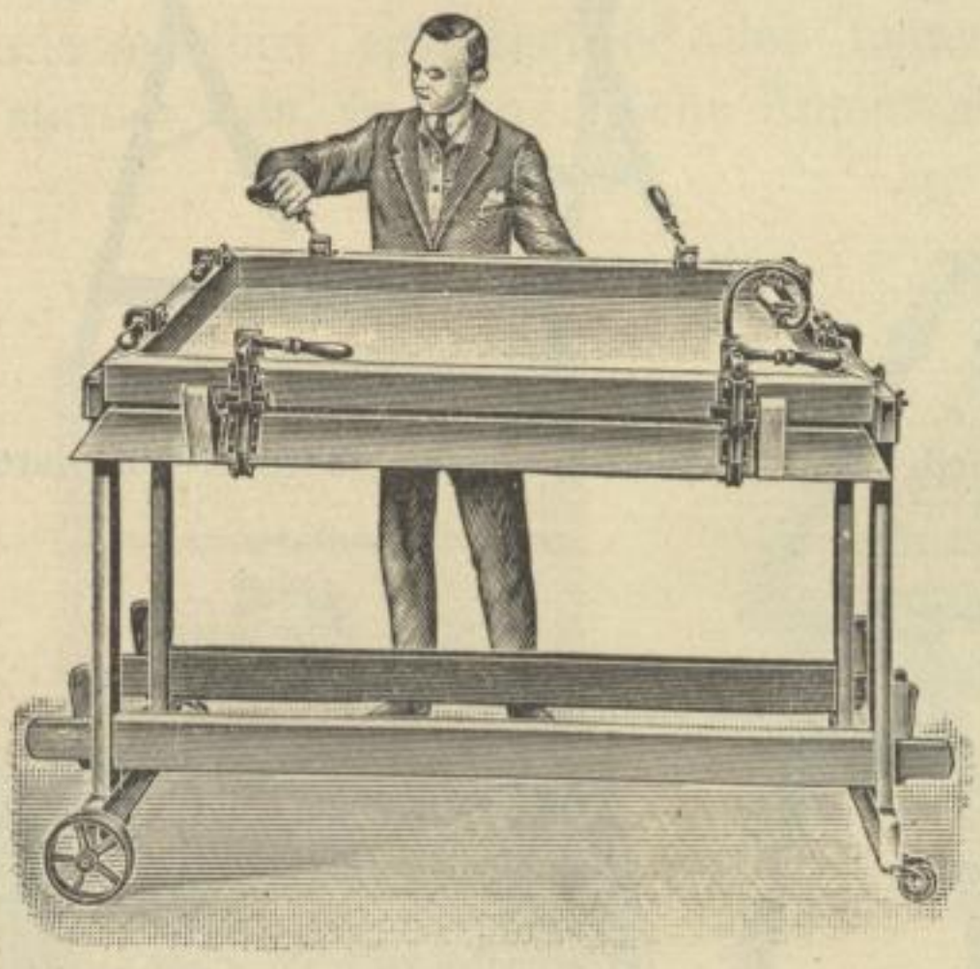


Abb. 12. Befestigung der Gummidecke durch die seitlichen Druckleisten mittels Exzenterhebel, R. Reis-Liebenwerda.

Für kleinere Betriebe genügt eine Handpumpe zum Absaugen der Luft, für Betriebe, bei denen mehrere Lichtpausrahmen gleichzeitig in Tätigkeit kommen, empfiehlt sich eine Anlage, wie solche

von Siemens & Halske ausgeführt wird, bei der der Betrieb der Luftpumpe mittels eines kleinen Elektromotor, dessen Aufstellung und Einfügung in die Lichtpausanlage die Abb. 13 veranschaulicht, ausgeführt wird. Die Abbildung zeigt die Luftpumpe mit ihrer Betriebsmaschine noch besonders dargestellt; beide sind elastisch gekuppelt und arbeiten durch Vermittlung eines selbsttätigen Schalters vollkommen selbsttätig. Bei genügendem Vakuum unterbricht der Schalter den Strom und schaltet ihn wieder ein, sobald das Vakuum unter das erforderliche Maß herabsinkt. Zum Anschluß der Kopier-Apparate an die Luftpumpe dient eine Gasrohrleitung.

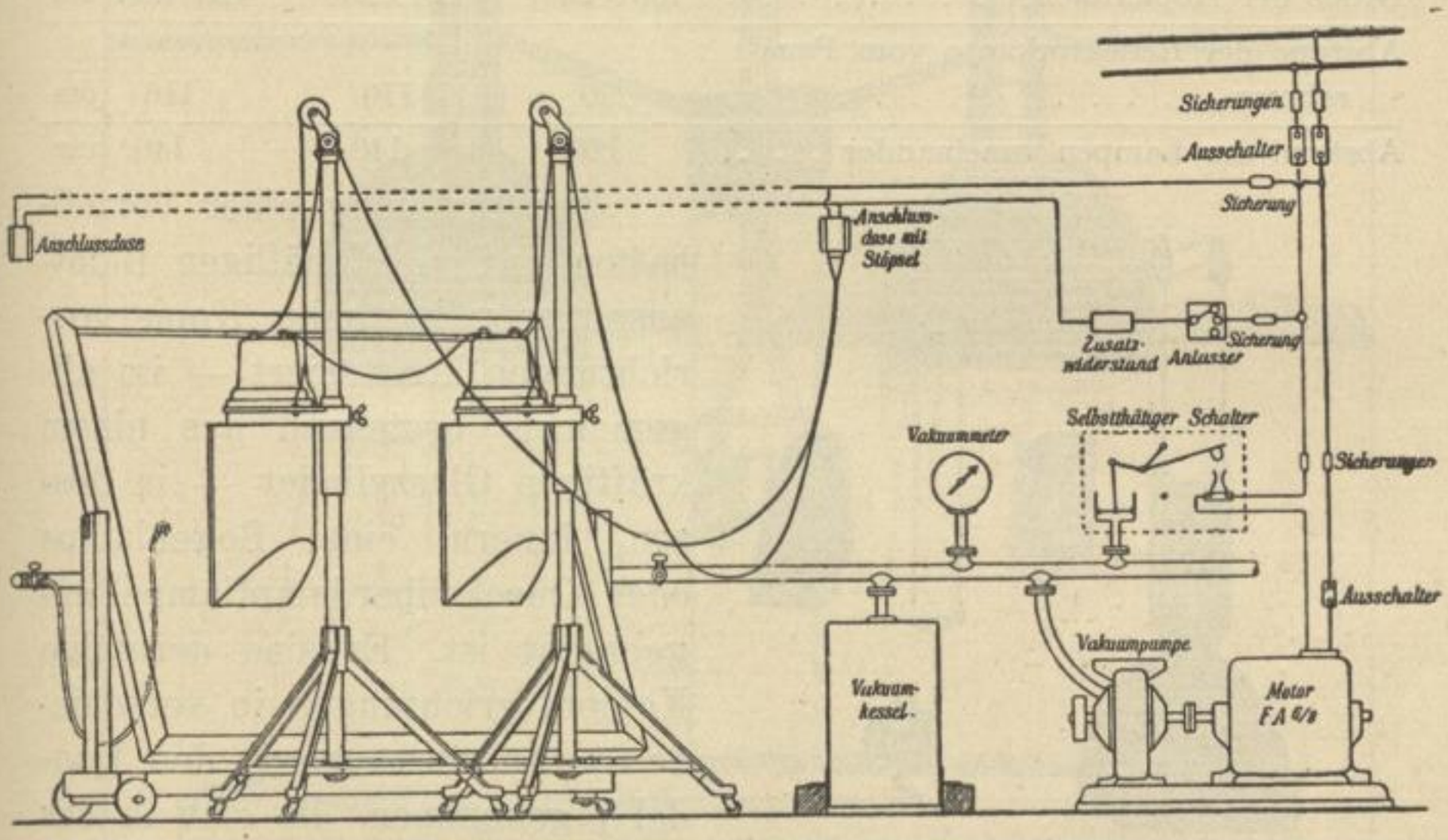


Abb. 13. Lichtpaus-Anlage.

In Lichtpausanstalten werden, um vom Tageslicht unabhängig zu sein, zum Kopieren elektrische Bogenlampen mit offenen oder geschlossenen Lichtbogen verwendet, wie auch gasgefüllte Metallfadenlampen in Anwendung sind. Derartige Lampen sind mit großen weiß gestrichenen glockenartigen Reflektoren versehen, welche die Lichtstrahlen gleichmäßig über die Kopierfläche verteilen. Der Kopierrahmen liegt bei der Belichtung wagerecht, und die Lampe ist verstellbar an der Decke des Raumes angebracht; je nach der Größe der zu beleuchtenden Fläche wird die Lampe in entsprechender Entfernung gestellt, so daß der volle Lichtstrom auf die Kopierfläche fällt. (S. Abb. 14. Kopierlampe „Siron“ von H. Schäuffele, Stuttgart.)

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Mit einem guten Bogenlampen-Licht bei einem Abstand von 90 cm zwischen Pausrahmen und Unterkante des Reflektors wird eine Pausfläche von 1 qm gleichmäßig beleuchtet.

Größere Flächen beleuchtet man durch mehrere Bogenlampen nebeneinander und lassen sich mit zwei Lampen Kopien bis $2^1/_2$ m Länge herstellen. Um das Licht bei jeweiliger Größe der Kopierfläche voll auszunutzen, ist ein bestimmter Abstand der Lampen vom Pausrahmen, wie derselben voneinander erforderlich.

Die erforderlichen Abstände zeigt für den Doppel-Ellipsokop R. Reis, Liebenwerda, s. Abb. 15 folgende Tabelle:

Größe der Kopierfläche	100 ×200	125 ×250	120 ×265 cm
Abstand der Reflektorkante vom Pausrahmen	90	110	116 cm
Abstand der Lampen voneinander . . .	120	140	140 cm

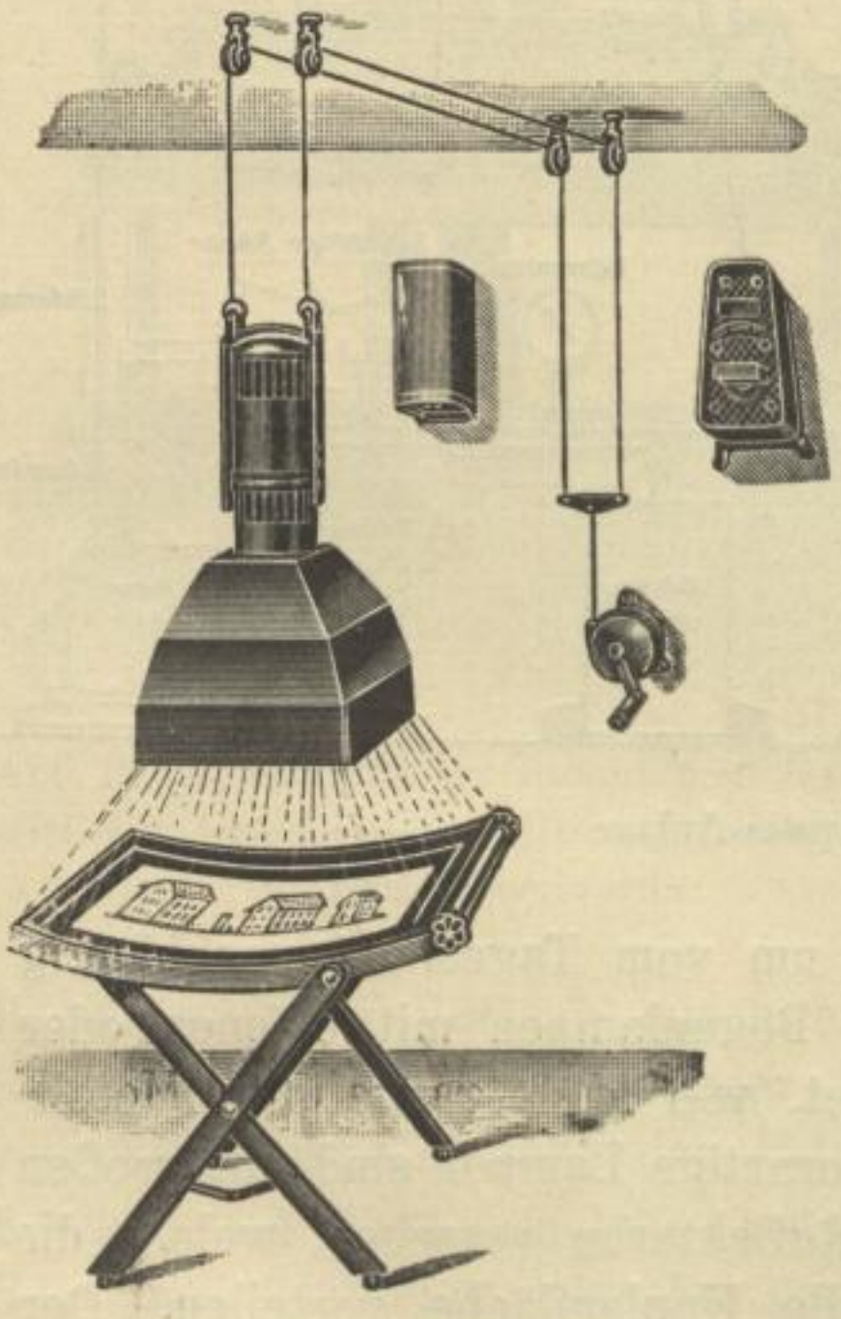


Abb. 14. Kopier-Lampe.

Zur Erzielung einer vorteilhaften und gleichmäßigen Lichtausnützung hat man Kopiervorrichtungen konstruiert — im allgemeinen bestehend aus einem kräftigen Glaszylinder — in dessen Innern eine Bogenlampe oder Quecksilberdampflampe angebracht ist. Es sind derartige Kopiervorrichtungen in verschiedenen Anordnungen in den Handel[1]) gekommen, die sich in der Dreh- oder Antriebsvorrichtung, der Beleuchtungsart, Anordnung und Befestigungsart des Preß- oder Transportbandes usw. unterscheiden. Die bekannteste Form sind die zylindrischen Lichtpauseapparate, bei denen die Original-Zeichnung und das Lichtpauspapier an die Außenseite eines Glaszylinders (der auch

1) Eine Kopiermaschine für Lichtpausen, bei der ein endloses Tuch zum Anpressen gegen einen Glaszylinder benutzt wird und im Innern des Zylinders eine elektrische Lampe sich befindet, ließ L. Shaw patentieren (D. R. P. Nr. 170420, 1903). Die Westinghouse-Hewitt-Ges. brachte eine Lichtpausmaschine mit rotierendem Glas-

aus zwei Halb-Zylindern zusammengesetzt sein kann) gepreßt werden, während sich die Lichtquelle im Innern des Zylinders befindet.

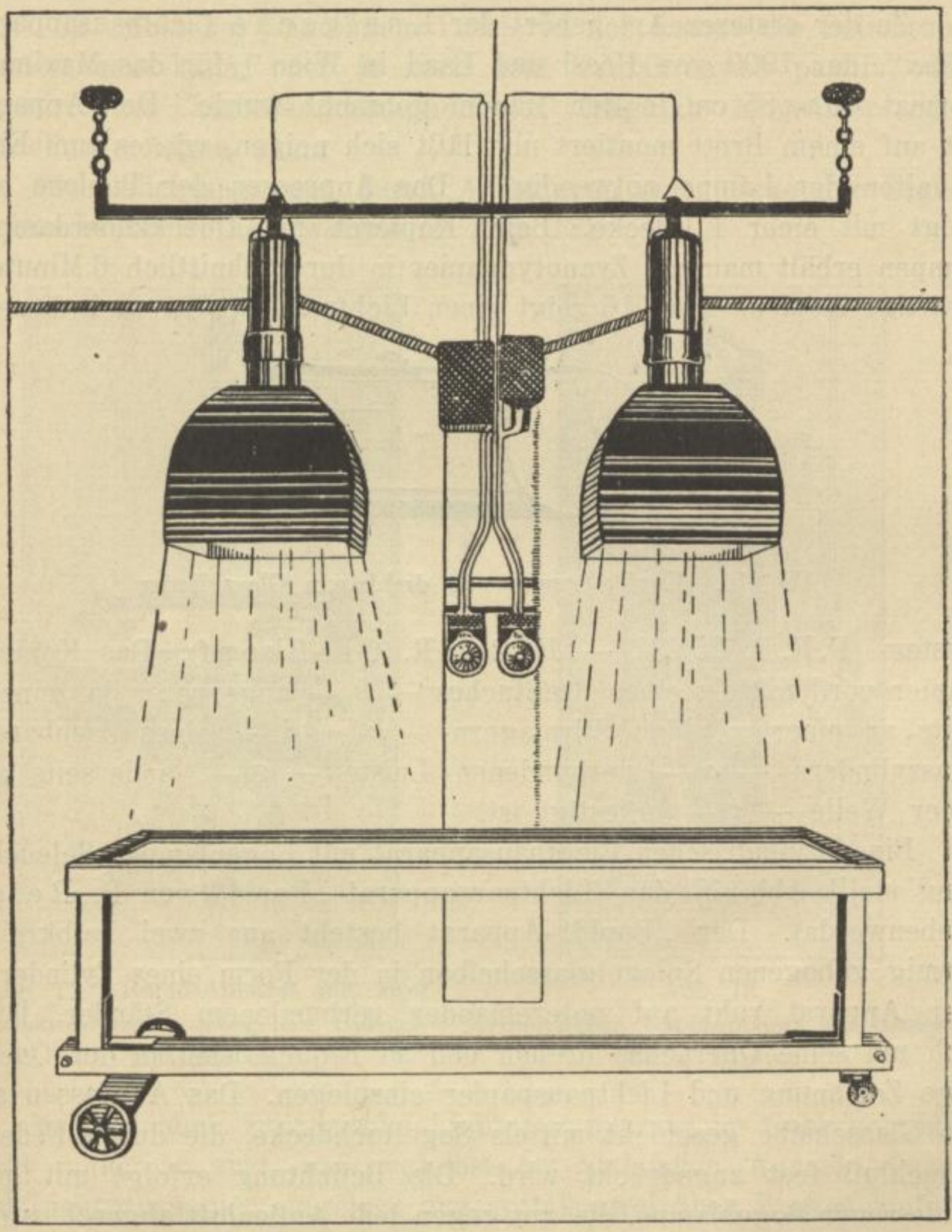


Abb. 15. Kopier-Lampen.

zylinder, in dessen Innern die Lichtquelle angeordnet ist, auf den Markt (Phot. Ind. 1913, S. 317). Zylindrischer Lichtpausapparat „Hellauf" von H. Schäuffele, Stuttgart. Lichtpaussäule „Phönix" (nicht kippbarer Apparat) auch Lichtpausapparat „Radium" von R. Reis, Liebenwerda.

Diese ist entweder eine röhrenförmige, wagerecht angebrachte Quecksilberdampflampe oder eine Bogenlampe, welche aber während des Kopierens innerhalb des Zylinders sich axial auf und ab bewegt.

Zu der ersteren Art gehört der Königsche Lichtpausapparat „Rex", der 1909 von Hössl und Laad in Wien[1]) für das Maximalformat 60 × 85 cm in den Handel gebracht wurde. Der Apparat ist auf einem Brett montiert und läßt sich neigen, wie es zum Einschalten der Lampe notwendig[2]). Das Anpressen der Papiere erfolgt mit einer Filzdecke. Beim Kopieren mit Quecksilberdampflampen erhält man mit Zyanotyppapier in durchschnittlich 6 Minuten kräftige Kopien. Abb. 16 zeigt einen Lichtpausapparat nach diesem

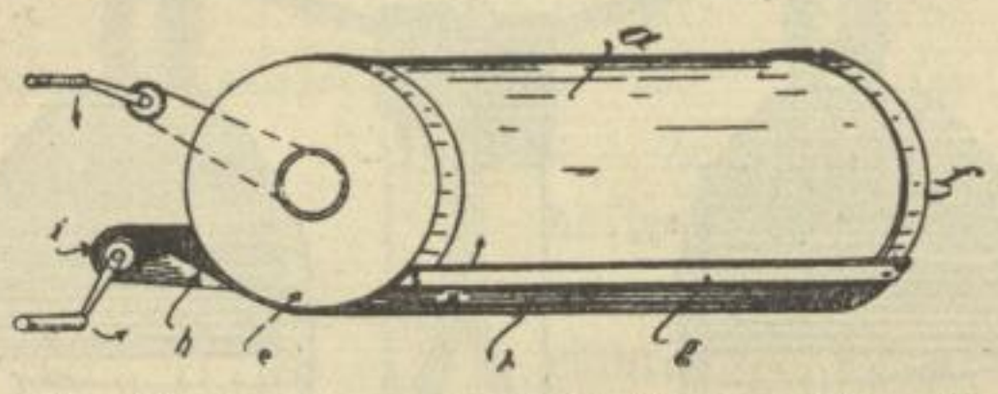


Abb. 16. Kopier-Apparat mit drehbarem Glaszylinder.

System (D. R. P. 25732 — 1912 f. R. Großkopf). Das Kopierpapier wird mittels eines Preßtuches — *h* — angepreßt, das einerseits an einer mit den Stirnlagern — *e* — *f* — eines drehbaren Glaszylinders — *a* — verbundenen Leiste — *g* —, anderseits an einer Welle — *i* — befestigt ist.

Einen zylindrischen Lichtpausapparat mit Bogenlampen-Beleuchtung stellt Abb. 17 dar (Lichtpausapparat „Rapid" von R. Reis, Liebenwerda). Der „Rapid"-Apparat besteht aus zwei halbkreisförmig gebogenen Spiegelglasscheiben in der Form eines Zylinders. Der Apparat ruht auf untereinander verbundenem Ständer, läßt sich um seine Querachse drehen und so bequem sind in der Querlage Zeichnung und Lichtpauspapier einzulegen. Das Anpressen an die Glasscheibe geschieht mittels Segeltuchdecke, die durch Federverschluß fest angedrückt wird. Die Belichtung erfolgt mit geschlossener Bogenlampe, die gut gegen jede Außenluft abgeschlossen

---

1) S. a. Eders Jahrbuch 1907, S. 509.

2) Das Anzünden der Quecksilberdampflampen erfolgt durch Kippen der Röhren bei eingeschaltenem Strom, wobei das Quecksilber von einem Ende zum anderen fließt und so der Kontakt hergestellt wird. In neuerer Zeit kommen Lampen in den Handel, die eine Vorrichtung haben, welche das Zünden durch Induktionsströme ermöglicht.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ist, so daß der Lichtbogen in einer Atmosphäre von Stickstoff und Kohlenoxyd brennt und außerordentlich wirksames aktinisches Licht von blauvioletter Farbe ausstrahlt. Die Bewegung der Bogenlampe von oben nach unten erfolgt mittels Uhrwerk und ist so regulierbar, daß selbst bei einmaligem Passieren der Lampe die Belichtung beendet sein kann, oder je nach dem Verfahren ob positiv oder negativ, wie Lichtdurchlässigkeit der Originale langsamer oder schneller erfolgen kann.

Die Belichtung kann durch Aufklappen einer Ecke der Segeltuchdecke kontrolliert werden (s. Abb. 18).

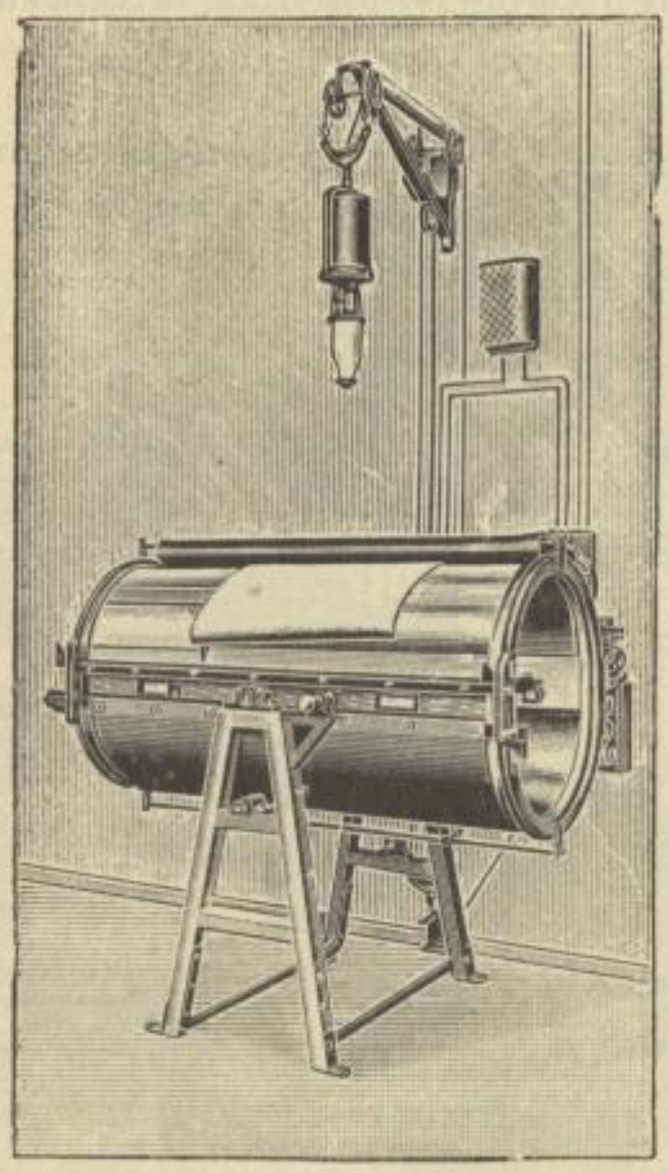


Abb. 17. Rapid-Apparat mit zwei halbkreisförmig gebogenen Spiegelglasscheiben.

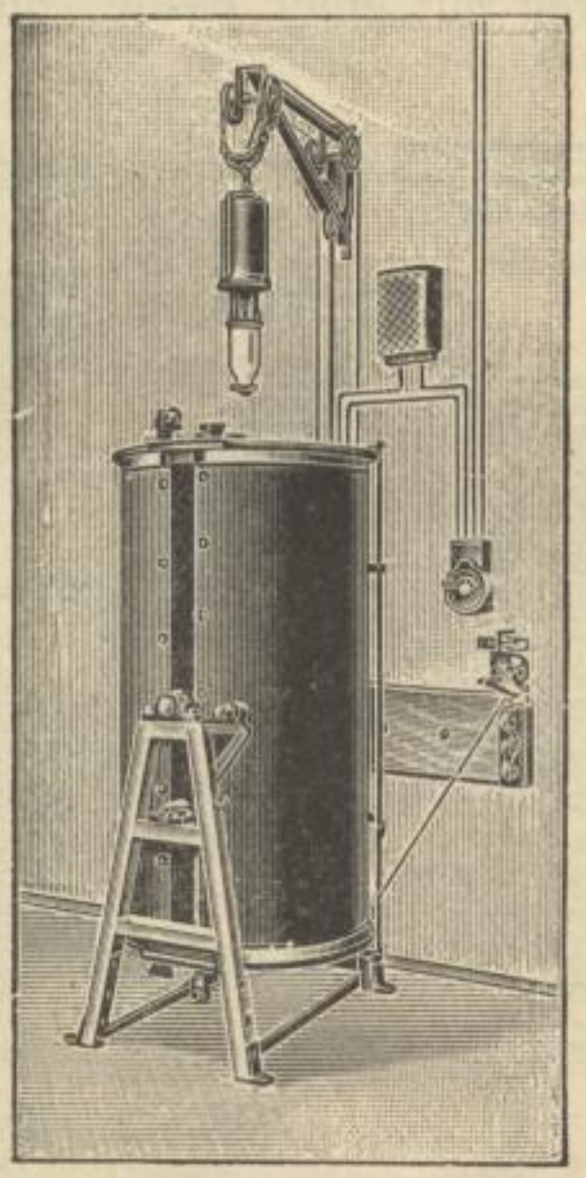


Abb. 18.
Zylindrischer Rapidapparat mit beweglicher Lampe.

Es sind auch zylindrische Lichtpausapparate im Gebrauch, die nicht umlegbar sind, und woselbst am stehenden Apparat Pause und Lichtpauspapier eingelegt und mittels zwei über Walzen laufender Decken an die Glasscheibe angepreßt werden. Die Spannung der Decken erfolgt durch über die Walzen laufende Drahtseile, welche durch Federn straff gehalten werden.

Um das Anpressen der Papiere mit den elastischen Decken sicherer zu handhaben, wenden die Siemens-Schuckert-Werke Vakuum-Vorrichtungen an, wie man sie schon für die flachen Kopier-

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

rahmen hat. Auf solche Vakuum-Lichtpaus-Zylinder hatten Siemens-Schuckert Patente genommen. Durch eine eigenartige Gestaltung der Ränder der Gummidecke erreichten sie, daß durch den Luftdruck eine sichere Dichtung erzielt wird. Zum Einlegen der Originale wird der Apparat horizontal gelegt und dadurch selbsttätig von der Vakuumleitung abgesperrt. Nach Einlegen der Pausen wird die aufgelegte Gummidecke mittels einer einfachen Spannvorrichtung leicht angespannt und beim Drehen in die vertikale Stellung erfolgt sodann selbsttätig der Anschluß des Apparates an die Vakuumleitung und damit das feste Andrücken der Decke. Für Lichtpausanlagen mit einer Reihe von Vakuumlichtpaus-Apparaten konstruier-

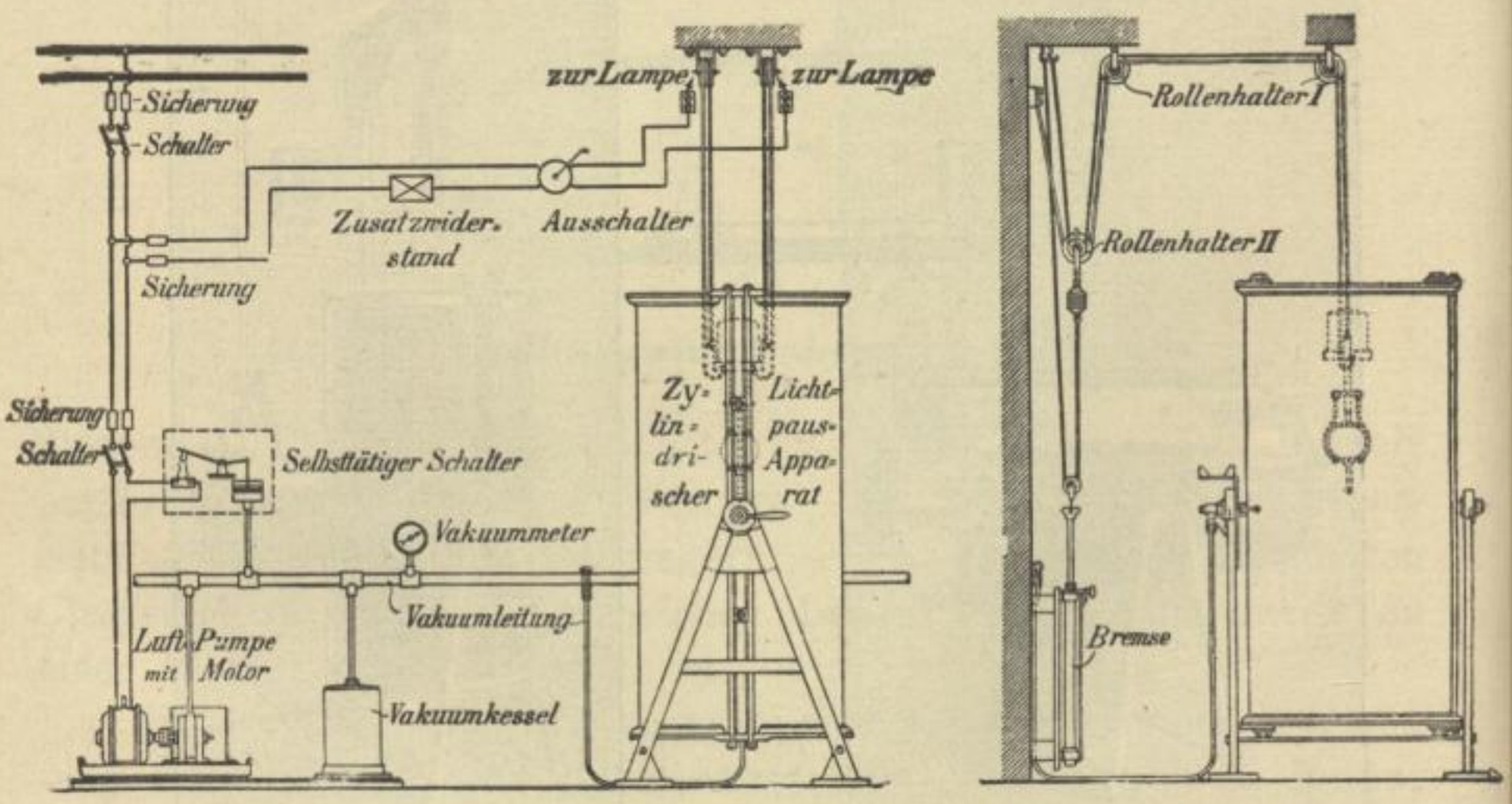


Abb. 19. Kopier-Anlage mit Luftpumpen.

ten die Siemens-Schuckert-Werke Anlagen mit elektrisch betriebenen Luftpumpen, wie sie Abb. 19 darstellt. Die Luftpumpe ist an ein mit Vakuumkessel verbundenes Röhrensystem angeschlossen, welches den ganzen Lichtpausraum durchzieht und mit Anschlußhähnen versehen ist. Durch einen selbsttätigen Schalter wird die Pumpe jedesmal in Bewegung gesetzt, wenn das Vakuum ungenügend ist und abgestellt, wenn die erforderliche Luftleere wieder erreicht ist.

Im Innern des Kopierzylinders befindet sich eine elektrische Bogenlampe, die während des Kopierens axial auf und ab bewegt wird, um ein gleichmäßiges Kopieren zu bewirken. Kontinuierlich arbeitende Kopiermaschinen hat man in der Lichtpauserei, um von Rollenpapier fortlaufende Kopien herzustellen, in Anwendung. Die

elektrisch betriebene Lichtpausmaschine „Fix“ von R. Reis, Liebenwerda, Abb. 20 und 21 stellt einen Typ derartiger Lichtpausmaschinen dar.

Die Maschine besteht in ihren Hauptteilen aus einem starken Spezialglas-Halbzylinder, der in einem eisernen Ständer fest gelagert ist. An dem Ständer sind 4 Walzen befestigt, über welche eine endlose Gummidecke läuft, die zur Vorbeiführung der Originale und des Lichtpauspapieres an der gebogenen Glasscheibe dient. Diese endlose Transportdecke gewährleistet ein dauerndes, vollkommen gleichmäßiges, faltenfreies Anpressen der Originale und des Lichtpauspapieres, und ist gleich in ihrer Leistung den Decken pneumatischer Apparate. Im Untergestell der Maschine ist der zum

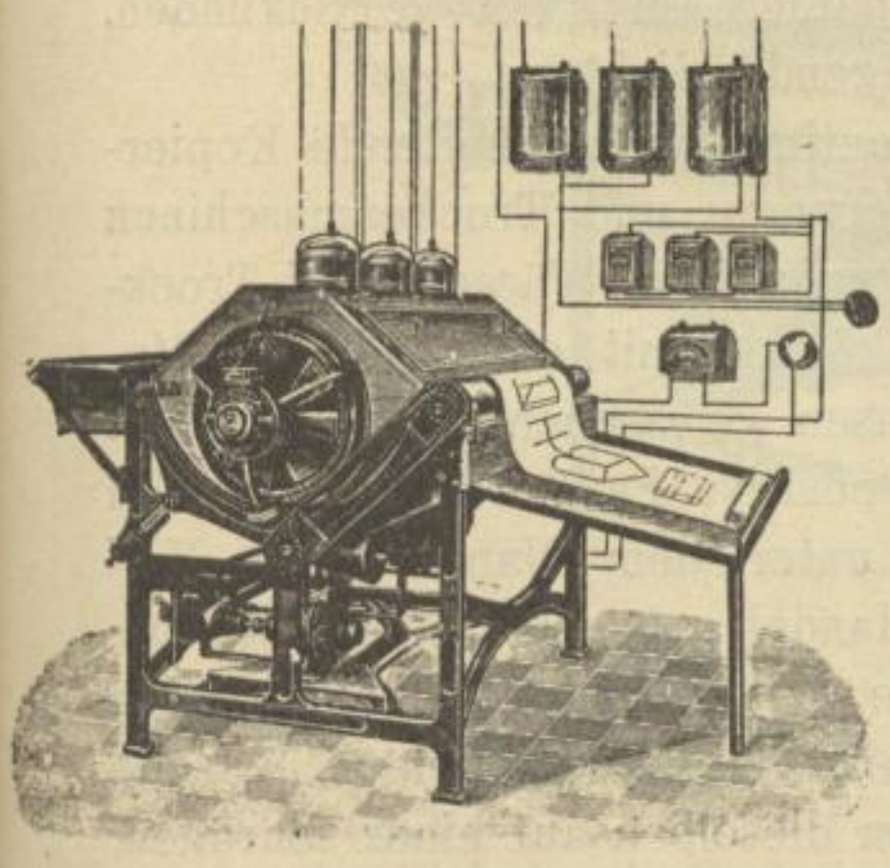


Abb. 20. Lichtpaus-Maschine.

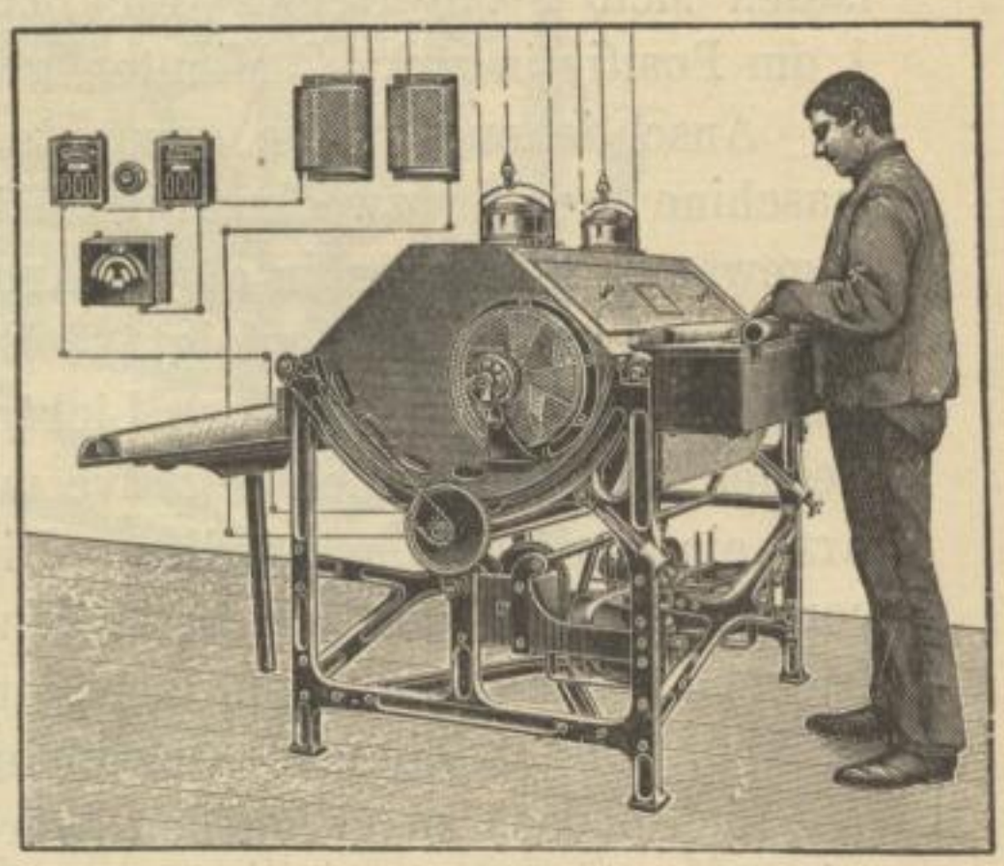


Abb. 21. Lichtpaus-Maschine.

Antrieb dienende Motor eingebaut. Die Regulierung der Gangschnelligeit der Maschine zur Anpassung der Lichtempfindlicheit von Positiv- oder Negativ-Papier sowie der Lichtdurchlässigkeit der verschiedenen Originale, erfolgt durch einfache Verstellung des Treibriemens auf Riemenkegelscheiben mittels eines seitlich angebrachten Hebels. Ein innerhalb der Spiegelscheibe befindliches Abblendtuch, das durch eine Kurbel verstellt werden kann, läßt eine partielle Abdeckung ermöglichen. Der Halbzylinder ist durch einen aufgesetzten Verdeckkasten geschützt, in diesem sind zwei oder drei elektrische Bogenlampen so eingebaut, daß die Strahlenwirkung auf den Zylinder eine vollkommen gleichmäßige ist. Zufolge eines Emailleüberzuges der inneren Fläche des Verdeckkastens wirken diese als Scheinwerfer.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Um jede Übererwärmung, durch die ein Springen des Halbzylinders oder der Lampen erfolgen könnte, zu vermeiden, sind an den Seiten der Maschine Ventilatoren eingebaut, die andauernd Luft zuführen und einen unbegrenzten Dauerbetrieb ermöglichen. An der einen Seite der Maschine befindet sich ein Kasten, in welchem das Lichtpauspapier gegen Licht geschützt auf einer Stange ruht und von dieser mit dem Anfang des Originals zusammen in den auf der Seite des Kastens vorgesehenen Schlitz zwischen Scheibe und Transporttuch gebracht, und durch die Maschine fortbewegt wird, während auf der anderen Seite der Maschine ein Tisch die belichteten Papiere und Originale aufnimmt.

Mit einer zweilampigen Maschine mit Gleichstrom bei 220 Volt lassen sich 1 qm Negativ-Lichtpauspapiere in zirka 20 Sekunden, 1 qm Positiv in zirka 2 Minuten genügend belichten.

Anschließend an die genannte kontinuierlich arbeitende Kopiermaschine werden zweckmäßig Wässerungs- und Trockenmaschinen angewandt, bei denen in einem Arbeitsgang das Wässern und Trocknen der Lichtpausen erfolgt[1]). Es können mit einer solchen Maschine kleine, sowie endlose Lichtpausen gewaschen und getrocknet werden, und lassen sich negative wie positive Pausen in der gleichen Art einwandfrei fertigstellen. Die unter dem Namen „Wie-Ku“ von R. Reis, Liebenwerda, in den Handel gebrachte, elektrisch betriebene, ununterbrochen arbeitende Spül- und Trockenmaschine (s. Abb. 22) hat folgende Anordnung: Um ein Benetzen der Rückseite der Lichtpausen zu vermeiden, werden dieselben auf einer schrägen, mit Drähten überspannten Fläche mittels eines Brauserohres abspült. Das Spülwasser wird in einem an der Spülfläche hängendem Trog aufgefangen und abgeleitet. Ein gewisses Ausgleichen von Über- oder Unterbelichtung läßt sich gut bewerkstelligen. Die Pause wird sodann, um das überschüssige Wasser zu entfernen, unter einer Abstreichvorrichtung durchgezogen und auf eine mittels Motor angetriebene Trommel geführt. Mit Hilfe dieser Trommel kommt die nasse Lichtpause in einen durch zwei Heizregister von zirka 6 KW. Stromverbrauch geheizten Raum, in welchem dieselben in kurzer Zeit getrocknet sind und dann ausgeführt werden.

Im allgemeinen benutzt man zum Entwickeln, Fixieren und Wässern der Lichtpausen, der Größe der vorkommenden Formate

---

1) Eine Waschmaschine für Zyanotypien in endlosen Rollen ließ Ch. Fr. Pease in Chicago patentieren (Engl. Patent Nr. 12 806) (1906). Brit. Journ. of Phot. 1907, ref. Eders Jahrb. 1907, S. 5.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

entsprechende flache Holzschalen, die mit Zinkblech ausgeschlagen und mit Asphaltlack gestrichen sind, ebenso sind säurefeste mit Walzblei ausgeschlagene Holzschalen im Gebrauch.

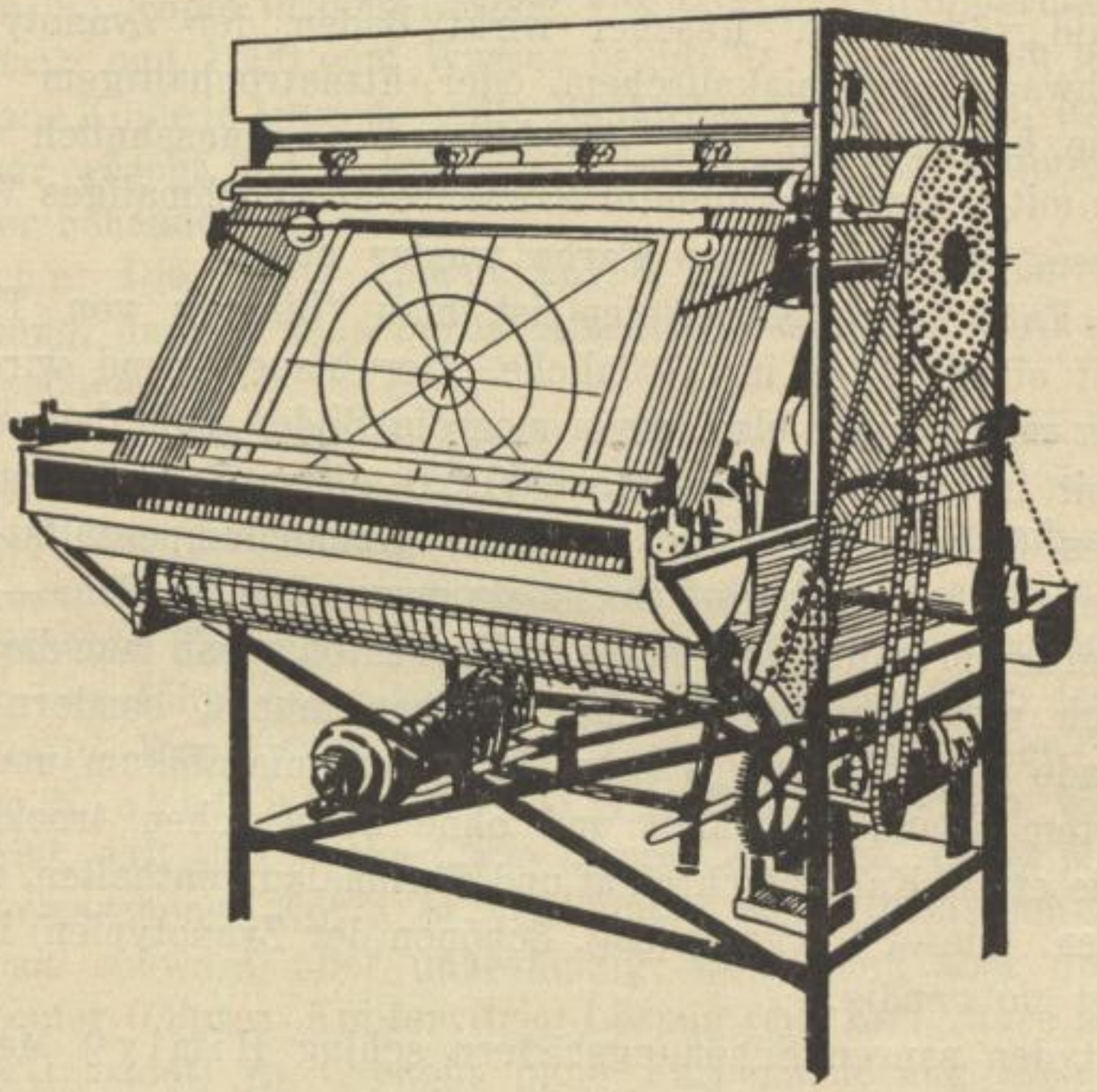


Abb. 22. Lichtpaus-Spül- und Trocken-Maschine.

An den Schalen befanden sich sogenannte Abquetscher, welche aus zwei mit Gummistreifen versehenen Leisten besteht, von denen die eine Leiste an der Schale befestigt ist, und die andere in zwei Führungsleisten leicht auf der unteren liegt. Die im Bade befindlichen Pausen werden durch die beiden Leisten gezogen und so alle überschüssige Flüssigkeit entfernt, wodurch das Trocknen der Pausen beschleunigt wird.

Fixieren und Schönen von Zyanotypien. Tonen, Abschwächen und Verbessern.

Die kräftig kopierten Blaudrucke wäscht man in Schalen mit reinem Wasser, bis sich dieses nicht mehr färbt. Die Linien der Lichtpausen sollen reinweiß auf blauem Grunde erscheinen. Bei sehr altem Zyanotyppapier wird der Grund tonig; sehr langes Wässern führt in der Regel allmähliche Aufhellung herbei. Eine Lösung

von 3 g Oxalsäure, 3 g Alaun und 100 ccm Wasser wirkt als Klärbad für etwas tonige Blaupausen, deren Grund blau angelaufen ist. — Auch klärt eine schwache Lösung von Kaliumoxalat die Blaupausen und hellt sie auf; eine konzentrierte Lösung löst da das blaue Bild völlig auf. Rascher wirkt Baden der Zyanotypien in ganz schwach ammoniakalischem oder ätznatronhaltigem Wasser, worin die Linien weiß, aber der blaue Ton unansehnlich werden, Waschen mit Wasser, verdünnter Salzsäure und nochmaliges Waschen mit Wasser stellt die blaue Farbe wieder her.

Die Farbe der Zyanotypien ist blau (Bildung von Turnbulls Blau) mit einem Stich ins Grünliche. Der blaue Grund wird etwas intensiver und dunkler blau, wenn man die Bilder nach dem Waschen kurze Zeit in verdünnte Salzsäure (1:20) oder Salpetersäure oder schwaches Chlorwasser oder schwache Ammoniumpersulfat-Lösung (S. 38) taucht; natürlich muß nochmals gewaschen werden. — Zyanotypien werden brillanter und tiefer im Farbenton, wenn man die Kopien schließlich nicht in gewöhnliches Wasser taucht, sondern sie in einem Bade von 100 ccm Wasser, 10 g Gummiarabikum und wenig gepulvertem Alaun behandelt und ohne zu waschen trocknet. — Bäder, die etwas Kaliumbichromat und Chromalaun enthalten, schönen die Kopien. Dieser Vorgang (sog. Schönen der Zyanotypien) ist nicht unbedingt notwendig.

Statt den sauren Schönungsbädern schlug Himly[1]) Metallsalzlösungen zur Erzielung eines feurigen dunklen Blau vor, z. B. ganz verdünnte (eventuell auch angesäuerte) Lösungen von Ferrisulfat, -nitrat, -chlorid oder deren Gemische (ungefähr 3 g pro 1 Liter Wasser), in welchen die früher mit Wasser gewaschenen Blaudrucke gebadet werden. Diese Anwendung von Ferrilösungen hat aber geringen Effekt. Schönen mit Zinnsalz oder Antimonchlorid bewirkt Entstehen eines feurigen Blau, auch Bleiazetat (Bleizucker oder Bleiessig) wurde vorgeschlagen[2]); es macht die Nuance mehr violett.

Abschwächen kann man dunkle Blaudrucke mit ätzenden Alkalien oder Alkalikarbonaten (s. o.). Falsche Stellen werden mit schwacher Ätzkali- oder Sodalösung ganz weggeätzt, wobei durch Zersetzung von Berlinerblau und Ausscheidung von Eisenhydroxyd die dunkelblaue Farbe einer blaßgelben Platz macht[3]) oder man

---

1) Eders Jahrb. 1892, S. 156.

2) Janeway, Eders Jahrb. f. Phot. für 1893. S. 484.

3) Man schlug vor, Blaudrucke mit Tusche zu überzeichnen und dann mit Alkalien den blauen Grund wegzubeizen (Batteux, Eders Jahrbuch 1893, S. 485).

benutzt eine 5proz. Lösung von oxalsaurem Kali[1]) und schließliches Waschen, weil dieses das Turnbull-Blau löst und das Papier völlig weiß hinterläßt.

Farbenveränderung von Blaudrucken in Grün[2]) erhält man, wenn man die Kopie in eine Lösung von 0,05 g Kaliumpermanganat, 4 g Kochsalz und 1000 ccm Wasser bringt[3]); oder indem man die fertige blaue Kopie in 10proz. heiße Bleiazetatlösung taucht, dann gut mit Wasser wäscht und in kaltgesättigter Lösung von Kaliumbichromat weiter behandelt.

Braun: Die Kopie kommt auf 5 Minuten in heiße 10proz. Tanninlösung, dann in laue 2proz. Ätznatronlösung und wird schließlich gewaschen.

Violett: Eine sehr verdünnte (etwa $^1/_2$—1prozentige) Kupfervitriollösung, die mit soviel Ammoniumkarbonat-Lösung vermischt wurde, bis sich der anfangs entstandene blaue Niederschlag klar auflöst, bewirkt dunklere, violette Färbung der Blaupausen. Ist der gewünschte Ton erreicht, so wird in Wasser gewaschen.

Namias führt das blaue Bild in ein violettes über, indem er in das letzte Waschwasser einige wenige Tropfen einer Lösung von 28 g Nickelsulfat in 100 ccm Wasser und so viel Ammoniak gibt, daß eine starke blaue Lösung entsteht. Badet man eine solche (gewaschene) Kopie in verdünnter Schwefelnatrium-Lösung, so wird sie schwarz, aber unbeständig; wenn man aber die Blaupause in einer 0,2proz. Kupfervitriol-Lösung (mit Essigsäure schwach angesäuert) badet, so entsteht ohne Farbenänderung eine Eisen-Kupferverbindung und diese wird in einer 1proz. Schwefelnatriumlösung tief schwarz und ist dann beständig.

Schwarzviolett: Indem man die blauen Kopien in konzentrierte Borax- oder 2proz. Ätznatronlösung bringt, bis das Bild vollkommen verschwunden ist, und dann in konzentrierter Gallussäurelösung legt. Schließlich in Wasser waschen.

Badet man Blaudrucke in einem Gemische von Boraxlösung und Katechu[4]), so wird nach 5—10 Minuten langer Einwirkung

---

1) Oder das von Fisch empfohlene Gemisch von 100 Teilen Oxalsäure, 125 Teilen Ätzkalium und 1000 Teilen Wasser.

2) M. F. Jobbé-Duval, Photo-Revue 1911, S. 88. British Journ. of Phot. 1912, S. 120. Eders Jahrb. 1913, S. 438.

3) Probst, Eders Jahrb. 1905, S. 448.

4) Nach Phot. News 1898, S. 575, wo diese Methode empfohlen wurde, löst man 8 Teile Borax in 110 Teilen Wasser, macht durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure schwach sauer (bis blaues Lackmuspapier eben gerötet wird) und fügt dann vorsichtig verdünntes Ammoniak zu, bis die alkalische Reaktion wiederzukehren beginnt (rotes Lackmuspapier schwach gebläut wird), dann fügt man 1Teil Katechu zu.

die Farbe purpur- bis grünlichschwarz, indem wahrscheinlich die schwach alkalische Katechulösung zufolge ihres Gehaltes an Gerbstoff und gerbstoffähnlichen Substanzen dunkel gefärbte Eisenverbindungen gibt. Diese Methode scheint aber nicht besonders günstig zu wirken.

Durch Baden in Kupfersalzen (Kupfersulfat, Kupferchlorid usw.), Waschen und darauffolgendes Behandeln mit Schwefelammonium können Zyanotypien dunkel getont werden (Bildung von Schwefelkupfer; engl. Pat. Nr. 7578, 1908. Ed. A. Cunningham[1]).

Haltbarkeit der Zyanotypien.

Die Zyanotypien sind an mäßig hellen Orten jahrelang haltbar, obschon sie allmählich an Lebhaftigkeit der blauen Farbe verlieren. Im Sonnenlichte erfolgt das Verblassen rascher, aber völliges Verschwinden tritt auch nach langer Zeit nicht ein. Trotzdem ist das Zyanotypverfahren für Reproduktionen von Plänen usw., welche in Archiven aufbewahrt werden sollen, nicht gerne gesehen; für den gewöhnlichen Geschäftsverkehr in Maschinenfabriken, Baukanzleien usw. leistet das Verfahren aber außerordentlich gute Dienste und ist wegen seiner Einfachheit mit Recht sehr beliebt, trotzdem die Pausen negative sind.

II. Überführung der Zyanotypien in schwarze Bilder.

1. Die Umwandlung der Zyanotypbilder in schwarze Tintenbilder kann nach A. Fisch geschehen, wenn man die Blaudrucke zuerst durch eine Lösung von 4 Teilen Ätzkali (oder Ammoniak oder Soda) in 100 Teile Wasser taucht, wobei die Farbe des Bildes blaß gelbbraun wird (Ausscheidung von Eisenoxydhydrat); dann wäscht man und taucht es in eine Lösung von 4 Teilen Gallussäure (oder Tannin) in 100 Teilen Wasser, worin das Bild schwarz wird; schließlich bringt man sie in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, spült mit reinem Wasser ab und trocknet.

Man kann die Lichtpausen brillanter machen, wenn man sie schließlich in eine Lösung von 1 Teil Gummiarabikum, 3 Teilen Alaun und 100 Teilen Wasser taucht und trocknet; sie bekommen dann einen schwachen Glanz[2]).

---

1) Brit. Journ. of Phot. 1910, S. 232. Eders Jahrb. 1910, S. 526.

2) Fisch, La Photocopie. Paris 1886, Michelet. S. 35. Lumière et Jougla-Agenda 1924.

Eine andere Methode[1]): Man wäscht die Blaupause in sehr verdünnter Salpetersäure, taucht dann in eine 4proz. Sodalösung, worin das Bild gelb (Eisenhydroxyd) wird; dieses wird in einer gesättigten Lösung von Gallussäure ca. $^1/_2$ Proz. in schwarze Farbe (Tinte) übergeführt.

2. Die Umwandlung der Zyanotypbilder in schwarze Silberbilder gelingt nach einer von W. Lagrange[2]) angegebenen Methode. Man läßt den Blaudruck auf einer schwachen (1—2proz.) Silbernitratlösung schwimmen. Es verschwindet das Bild fast gänzlich, indem das Berlinerblau in eine blaßgelbe Verbindung von Ferrizyansilber nebst basisch salpetersaurem Eisenoxyd übergeführt wird. Man wäscht dann sehr gut mit Wasser und reduziert nun die Silberverbindung mit dem bekannten Eisenoxalat-Entwickler (wie man ihn zum Entwickeln von Bromsilbergelatine-Emulsion benutzt) zu Metall, wodurch ein hübsches schwarzes Bild entsteht. Dies wird erleichtert, wenn man das Bild zuvor am Tageslichte mit Ammoniak räuchert.

Beizfarbenbilder auf Zyanotypien.

Die Grundlagen der Herstellung photographischer Beizfarbenbilder auf photographischen Chrom-, Eisen-, Silberbildern usw. ist im Bande „Pigmentverfahren“ (dieses Handbuch II. Bd., 2. Teil, 4. Aufl., 1926, S. 402) ausführlich beschrieben. Photographische Eisenbilder können als Beizen für mannigfache Farbstoffe, für Gallusäure usw. dienen. — Die aus Berlinerblau oder Turnbullblau bestehenden Blaupausen können durch Ätznatron- oder Sodalösung leicht in Eisenhydroxyd übergeführt werden, welches ein kräftiges Mordant (Beize) für viele Farbstoffe abgibt. Nitroprussidnatrium gibt im Lichte direkte Farb-Beizen-Bilder.

Wird Papier oder Gewebe mit Nitroprussidnatrium[3]) [$Fe(CN)_5 No \cdot Na_2$] getränkt und unter einem Negativ belichtet, so entsteht an dem vom Lichte getroffenen Stellen eine Eisenbeize. Das nicht zersetzte Salz wird ausgewaschen und das Bild mit beizenziehenden Farbstoffen ausgefärbt. (Fernand Dommer, D.R.P. Nr. 114923).

1) Lumière et Jougla-Agenda 1924, S. 316.

2) Photogr. Wochenbl. 1887, S. 419. — Die Lagrangesche Methode wurde später öfters unter Verschweigung der Originalquelle in Fachjournalen nachgedruckt (z. B.: Phot. Korresp. 1897, S. 506 und Phot. News. 1897, S. 206). Lumière et Jougla-Agenda 1924.

3) Nitroprussidverbindungen entstehen durch Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rotes Blutlaugensalz, ebenso von Stickstoffdioxyd oder von salpetriger Säure auf letzteres.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Badet man eine Blaupause in einer 1 proz. Sodalösung, so entsteht ein Eisenhydroxydbild, dieses wirkt als Beize für Farbstoffe, z. B. Alizarinrot S in 2proz. Lösung mit etwas Essigsäure; Alizarinorange und Alizaringelb 3 G mit 0,2 Proz. Ammoniak, Alizarinblau und Anthrazenblau u. a. Mit 2proz. Oxalsäurelösung wird schließlich das Eisenoxyd entfernt. (Crabtree[1]).

Oder: man behandelt Zyanotypien mit der Christensen'schen Kupfer-Sulfozyanidlösung, wie man sie zu Beizfarben-Bildern auf Bromsilberbildern verwendet (s. Eder, Handbuch, IV. Bd., 2. Teil, 1926, S. 421). Dieses Bad besteht aus 25 ccm Rhodankaliumlösung (1:10), 15 ccm Kupfervitriollösung (1:5), 44 ccm neutraler Kalziumzitratlösung (1:10) und etwas Essigsäure. Die Zyanotypie bleicht in 8 Minuten unter Bildung einer Kupfer-Eisensulfozyanid-Verbindung, die ein gutes Beizmittel für basische Teerfarbstoffe ist (s. Bd. IV, 2. Teil). Dies gibt eine Fülle von Farbennuancen mit großer Brillanz (Bull. Soc. Franç., 1927, S. 50).

Anilinschwarz-Kopien erhält man nach D.R.P. Nr. 413 478, 1924 Kalle u. Co., Biebrich a. Rh., wenn man die Eisenblaukopie, die auch zur tieferen Entwicklung mit Oxydationsmitteln nachbehandelt sein kann, sorgfältig mit Wasser gewaschen, in eine 1proz. Paraphenylendiaminlösung bringt. Der blaue Ton verschwindet und macht zunächst einer blauen Färbung Platz, um nach und nach in ein tiefes Schwarz überzugehen. Man wäscht zunächst mit schwach angesäuertem Wasser. Ein brauner Ton wird erhalten, wenn man die schwarze Kopie mit verdünnten Alkalien behandelt und mit Wasser auswäscht. An Stelle von Paraphenylendiamin kann z. B. auch Amidophenol verwendet werden.

Blaudrucke im Stile der Delfter Fayence.

Photographien im Stile der Delfter Fayence werden mittels Blaudruckpapiers (Lichtpauspapier) hergestellt. Man bestreicht die Zyanotypkopien auf der Rückseite mit Kleister, klebt sie auf eine Glasplatte, läßt trocknen und streicht dann eine Lösung, bestehend aus reiner weißer Gelatine in warmem Wasser, mittels eines breiten weichen Pinsels auf die Bildoberfläche auf. Nachdem der Überzug getrocknet ist, wiederholt man diese Operation mehrmals, bis die Poren des Papieres sich ganz mit Gelatine ausgefüllt haben und ein schwacher, matter Glanz, ähnlich wie beim Brom-

1) Über Beizfarbenbilder s. dieses Handbuch Band IV. 2. Teil. 1921, S. 412—439.

silberpapier, entsteht. Nachdem das Bild vollkommen trocken ist, überzieht man es mit einem hellen Lackfirnis, am besten vielleicht mit Dammarfirnis, der schön weiß bleibt (Eders Jahrb. f. Phot., 1906, S. 531).

Diapositive mit dem Zyanotypverfahren.

Gut gereinigtes Glas wird mit einer warmen zehnprozentigen Gelatinelösung überzogen. Nach dem Trocknen taucht man die Platte einige Minuten in eine achtprozentige Lösung von rotem Blutlaugensalz; man läßt von neuem trocknen und legt die Platte kurze Zeit in eine fünfprozentige Lösung von Ammoniumferrizitrat. M. F. Gerbe[1]) fand es sehr vorteilhaft, die mit den lichtempfindlichen Salzen getränkte Gelatineschicht nochmals mit einer Gelatineschicht zu überziehen, wodurch vermieden wird, daß das Bild beim Entwickeln direkt mit Wasser in Berührung kommt und die Halbtöne so besser erhalten bleiben. Man kopiert und entwickelt wie üblich.

Zyanotypiekopien auf Leinwand usw.[2])

Die Zyanotyp-Flüssigkeit kann auf Leinwand, Seide usw. gestrichen, getrocknet und zum Kopieren gebracht werden. Es empfiehlt sich, die Stoffe zunächst durch Eintauchen in eine warme Gelatinelösung 1:100 zu gelatinieren. Nach dem Trocknen wird mit einer der bekannten Zyanotyplösungen sensibilisiert. Eine Speziallösung besteht in folgendem: A. 26 g Zitronen- oder Weinsteinsäure in 100 ccm Wasser. B. 20 g Eisenchlorid in 100 ccm Wasser. C. 22 g Ferrizyankalium. D. Ammoniak ca. 40 ccm. Man mischt A und B, fügt ein wenig von C hinzu, dann D und schließlich den Rest von C. Diese Präparation wird mit Pinsel oder Schwamm gleichmäßig auf den auf eine Glasplatte gelegten Stoff aufgetragen, getrocknet und wie üblich kopiert[2]).

Sollten die Lichter leicht tonig sein, so kann man sie durch Einlegen in ein heißes neutrales Seifenbad klären[3]).

Durchsichtiges Lichtpausleinen wird besonders zu dem Zwecke verwendet, um nach negativen Lichtpausen (z. B. Zyanotypie, Silbereisenverfahren) Positive zu kopieren. Nach dem Patente von Anton Richard und Heinrich Renck (D. R. P. 294 201 vom 8. Februar 1913, Eders Jahrb. f. Phot. 1915—20, S. 456) wird dünnes Rohleinen mit Stärke, Gelatine usw. appretiert, dann wird auf

---

1) Der Photograph 1898, S. 54 ref. Eders Jahrb. 1899, S. 568.
2) Tranchant „La Linotype“, Eders Jahrb. 1897, S. 439.
3) Agenda Lumière u. Jougla 1924, S. 319.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der einen Seite, die gegebenenfalls vorher mit Federweiß abgerieben werden kann, Ölfirnis, Lacköl oder dgl. aufgetragen. Nach dem Trocknen des Firnisses wird die andere Seite mit der Lichtpausepräparation (Ferriammoniumzitrat und rotes Blutlaugensalz mit Gelatine oder dgl.) überzogen. Die hiermit erhaltenen durchscheinenden Lichtpausen werden in Chromalaun oder formalinhaltigem Wasser entwickelt, wobei die Leimungsschichte gehärtet wird.

Umwandlung von Zyanotypien auf Stoffen in Eisenhydroxydbilder und deren Tingierung durch Farbstoffbäder.

Photographien auf Geweben werden mit einer der üblichen Zyanotyplösungen, welche frisch bereitet sein soll, lichtempfindlich gemacht. Das Gewebe wird nun im Dunkeln getrocknet und wie Eisenblaupapier behandelt, d. h. man kopiert, bis sich die Weißen zu färben beginnen, und spült in Wasser, bis alle löslichen Salze entfernt sind. Man taucht dann das Gewebe in eine wässerige Lösung von Ätznatron ($2^1/_2$ ccm Natronlauge von spez. Gew. 1,35 auf 1 Liter Wasser), bis die blaue Farbe verschwunden und eine gelbbraune Färbung eingetreten ist (Bildung von Eisenhydroxyd), diese wirkt als Beize für gelöste Farbstoffe, welche an das Eisenoxyd anfallen und verschiedenartige Färbungen bewirken. Nach einem Verfahren von Stewart F. Carter[1]) wäscht man die mit Ätznatron behandelte und dadurch unter Bildung von Eisenhydroxyd gelblich gewordene Zyanotypie mit heißem Wasser, taucht während drei Minuten in eine Lösung von Natriumphosphat (Bildung von etwas Eisenphosphat), wodurch die Brillanz der schließlich erhaltenen Bilder gesteigert wird, und wäscht dann zwei- bis dreimal abwechselnd in heißem und kaltem Wasser. Das Bild in Beize, das man nun in einem Färbebade ausfärben kann, kommt, um einen grünschwarzen Ton zu erzielen, in eine 70 Grad C warme Lösung von 5 ccm flüssigem Leim in 1 Liter Wasser während zwei bis drei Minuten, worauf man 3 bis 5 Gramm Nitroresorzin zufügt und die Temperatur des Bades langsam auf 80 Grad steigert. Die Färbung geht schnell von statten. Wenn die Farbe mit genügender Intensität von dem Beizbilde aufgenommen ist, taucht man den Stoff in kochendes Wasser, um ihn von dem Überschusse der Farbstoffe zu befreien. Dann werden die Weißen in einer 70 Grad warmen neutralen Seifenlösung geklärt. Man wäscht dann nacheinander in heißem und kaltem Wasser und trocknet schließlich.

---

1) Brit. Journ. 1898, S. 445. Photo Revue 1906, S. 48. Phot. Wochenbl. 1906, S. 406. Eders Jahrb. 1907, S. 527.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Statt des Nitroresorzins kann man andere Farben verwenden z. B.: Gallussäure mit gelben Blutlaugensalz für blauviolette Töne, Alizarin für rötliche Töne, Gallozyanin (blauviolette Bildfarbe) und Anthrazenbraun für Sepiatöne. Auch vegetabilische Farbstoffe, wie Blauholz, geben unter diesen Bedingungen zufriedenstellende Töne.

Mario Michel, Basel, Herstellung photographischer Bilder in bunten Farben auf Stoff, dad. gek., daß man die durch Lichtwirkung auf Stoff erhaltenen Bildkopien mittels einer Gerbsäurelösung zum Vorschein bringt und auf dem so gebildeten gerbsauren Salz in saurer Lösung mit basischen Farbstoffen färbt. — Blaupausen werden zunächst mittels einer alkalischen Flüssigkeit ausgebleicht (D. R. P. 427 505 Kl. 57b vom 3. Mai 1925, ausg. 9. April 1926; „Chem. Zentralbl." 1926, I, S. 3644).

FÜNFTES KAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS DES PELLET'SCHEN GUMMIEISEN-VERFAHRENS. (BLAUE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Die Grundlagen des Pelletschen positiven Lichtpausprozesses wurden bereits von Herschel (1842) angegeben (s. S. 21); er erwähnt, daß Lichtbilder auf Ferrizitratpapier sich mit gelbem Blutlaugensalz so entwickeln lassen, daß blaue Linien (Berlinerblau) auf weißem Grunde entstehen (während rotes Blutlaugensalz den entgegengesetzten Effekt gibt, s. S. 23); das Herschelsche Verfahren war unvollkommen, weil niemals ein reiner weißer Grund erhalten wurde, und auch Baudesson und Houzeau, welche 1863 einen ganz ähnlichen Kopierprozeß beschrieben[1]), kamen über diesen Fehler nicht hinweg.

Pellet vervollkommnete im Jahre 1877 diesen positiven Blaudruckprozeß in bemerkenswerter Weise, indem er (nach der englischen Patentbeschreibung[2]) vom 6. Dezember 1877, Nr. 4632) einer „Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure, Weinsäure oder Zitronensäure oder einem zitronensauren Salz" noch Gummi oder eine schleimige Substanz beimischte und dadurch das sogenannte „Gummi-Eisenverfahren" angab (s. S. 76). Er erwähnte ferner, daß eine Lösung von Ferrozyankalium als Entwickler für die Lichtpause diene und schließlich mit verdünnten Säuren gewaschen werde; zur Beseitigung falscher blauer Linien wurde Kleesalz empfohlen und in der Patent-Spezifikation fünf typische Lösungen angegeben. — Pellet stellte in der photographischen Abteilung der im Jahre 1879 im Palais de l'Industrie in Paris abgehaltenen Ausstellung schöne Lichtpausen mit dunkelblauen Linien auf rein weißem Grunde aus[3]). Collache suchte mit dem 29. Januar 1880 um ein französisches Patent an, worin als lichtempfindliche Mischung Gummi, Zitronensäure

1) Nach A. Fisch, La Photocopie 1886, S. 12.
2) Abridgements of Specific. of Patents III a, 1877—1883, S. 8.
3) Phot. Archiv 1880, S. 40.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

und Eisenchlorid benutzt wurden[1]), und Ad. Joltrain[2]) mit dem 24. März 1880 gleichfalls um ein französisches Privilegium und kurz darauf um ein englisches Patent[3]) auf ein Gummi-Eisenverfahren mittels Gummi, Eisenchlorid, Ferrisulfat und Weinsäure nach (s. S. 77), welches Patent aber durch Pellet angegriffen wurde, indem es dem Wesen nach mit seinem bereits früher ausgeführten Verfahren identisch sei; es wurde in erster Instanz vom „Tribunal civil de la Seine" in der Tat annulliert[4]).

Genau beschrieben wurde das Gummi-Eisenverfahren zuerst von Pizzighelli[5]) in Wien im Jahre 1881, welche Beschreibung das Pelletsche Originalverfahren sehr nahe zu treffen scheint; später folgten mehrfach andere Publikationen über diesen Gegenstand[6]).

Das Wesen des Gummi-Eisenverfahrens besteht darin, daß Papier mit einem Gemisch von Gummiarabikum und einem lichtempfindlichen Eisenoxydsalze überzogen wird; in der Schicht entsteht durch Lichtwirkung ein Eisenoxydulsalz und zugleich wird die Gummischicht am Lichte unlöslich, wie zuerst Collache[7]) und dann (1881) Pizzighelli (a. a. O.) angaben; behandelt man dann die Schicht mit gelbem Blutlaugensalz, so färben sich bloß die nicht belichteten (also eisenoxydhaltigen) Stellen unter Bildung von Berlinerblau, während die belichteten (eisenoxydulhaltigen) Stellen nur oberflächlich einen Niederschlag annehmen und diese Stellen infolge ihrer Unlöslichkeit vor dem Eindringen der Blutlaugensalzlösung geschützt werden. Schließlich wird die Gummischicht mit verdünnten Säuren entfernt und es bleibt bloß das Bild von Berlinerblau am Papier haften.

Das „Gummi-Eisenpapier" ist sehr lichtempfindlich; wenn es auch weniger einfach zu behandeln ist als das gewöhnliche Zyanotypverfahren (s. S. 34), so ist es doch weder schwierig noch langwierig und man kann bei einiger Übung zahlreiche Lichtpausen in einem Tage herstellen; es hat vor dem gewöhnlichen (negativen) Zyanotypverfahren den Vorteil, daß es positive Lichtpausen, mit blauen Linien auf weißem Grunde, liefert.

---

1) Journ. de l'Industrie Phot. 1880. S. 100. Phot. Corresp. 1881. S. 71.
2) Journ. de l'Industrie Phot. 1881. S. 57.
3) Abridgements of Specific. of Patents. III a. 1877—1883. S. 28.
4) Vgl. Poitevin, Traité des impressions photographiques. 1883. S. 159.
5) Pizzighelli, Phot. Corresp. 1881.
6) Schuberth, Das Lichtpausverfahren. 3. Aufl. 1921. Liesegang, Die modernen Lichtpausverfahren. 1884. Fisch, La Photocopie. 1886.
7) Phot. Archiv. 1880. S. 129. Journ. de l'Industrie Phot. 1880. S. 100.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Wenn auch das Pelletsche positive Lichtpausverfahren von mehreren Lichtpausanstalten praktisch ausgeübt wird und das schnell und gut getrocknete Papier, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt, eine Haltbarkeit gleich der des Zyanotyppapieres hat — wurde das präparierte Papier kein Handelsprodukt, da erstens die maschinelle Herstellung etwas schwieriger als die des Zyanotyppapieres ist, da die Maschine, die zur Herstellung von diesem dient, sich weniger gut eignet, man zum Auftragen der salbenartigen Lösung eine Bürsten-Streichmaschine[1]) anwenden muß, wie sie für Bunt- und Barytpapiere benutzt wird, ferner zufolge der immerhin etwas schwierigeren Entwicklung im Vergleich zu den Negrographie-[2]) und positiven Gallus-Eisenverfahren s. S. 89 letztere mehr zur Anwendung kamen.

Bereitung der lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung.

Eine gute Vorschrift ist die folgende, von G. Pizzighelli[3]) angegebene. Es werden die folgenden drei Lösungen in Vorrat bereitet:

1. 20 Teile Gummiarabikum auf 100 Teile Wasser.
2. 50 Teile braunes Ammoniumferrizitrat auf 100 Teile Wasser.
3. 50 Teile Eisenchlorid auf 100 Teile Wasser.

Diese Lösungen halten sich, in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt, durch mehrere Wochen unverändert, mit Ausnahme der Gummilösung, welche nach einigen Tagen leicht sauer wird.

Zum Gebrauche werden gemischt: 20 ccm der Lösung von Gummiarabikum, 8 ccm der Lösung von Ammoniumferrizitrat und 5 ccm der Eisenchloridlösung und zwar in der Reihenfolge, in welcher sie angeführt erscheinen.

Kommt die Eisenchloridlösung zuerst mit der Gummilösung[4]) in Berührung, so entsteht ein klumpiges Coagulum. Mehr Eisenchlorid im Verhältnisse zum zitronensauren Eisenoxydammoniak setzt die Empfindlichkeit etwas herab, gibt jedoch Bilder von dunklerer Farbe; zitronensaures Eisenoxydammoniak allein gibt nicht gute Resultate.

---

1) s. dieses Handbuch 4. Band, 1. Teil, S. 160.

2) s. Handbuch Band 4, Teil 2, S. 446.

3) Pizzighelli arbeitete damals als Hauptmann der Genietruppe im Technisch-administrativen Militärkomité in Wien.

4) Bei richtigem Gummigehalt entsteht eine vorteilhafte, hornartige Beschaffenheit der empfindlichen Schicht, welche aber das Gummi-Eisenpapier zu anderen Methoden, speziell zur Chrysotypie und Argentotypie untauglich macht.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Mischung ist anfangs dünnflüssig, wird aber bald zähe und nach einigen Stunden trübe, wobei sie ihre Zähigkeit verliert und die Konsistenz einer weichen Butter annimmt. In diesem Zustande ist sie am geeignetsten zur Präparation des Papieres und hält, verschlossen im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Tage, ohne von ihrer Brauchbarkeit etwas einzubüßen.

Fritz Haugk[1]) erhöhte den Gummigehalt in Pizzighellis Vorschrift um 1/3. Er selbst empfahl an Stelle der Pizzighellischen die folgende lichtempfindliche Lösung: 30—35 ccm Gummilösung (1:5), 10 ccm oxalsaure Eisenoxydammoniaklösung (6:10) und 2 bis 3 ccm Eisenchloridlösung (1:2), auf welcher man das Papier schwimmen läßt.

Andere Methoden der Bereitung einer lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung für diesen Prozeß rühren von A. Fisch (La Photocopie. 1886. S. 12; 1890. S. 11), Joltrain (Liesegangs „Moderne Lichtpausverfahren". 1884. S. 55), Lizzard (Eders Jahrbuch f. Phot. für 1893. S. 483) und Waterhouse (Eders Jahrbuch für 1890. S. 339) her. Wir führen hier diejenige des Letzteren an, welche im folgenden besteht: Man stellt zwei Lösungen dar: A. 170 g Gummiarabikum, 650 ccm Wasser; B. 40 g Weinsäure in 150 ccm Wasser. Die Gummilösung wird durch einen Schwamm filtriert, mit der Weinsäurelösung gemischt und 100—120 g Eisenchloridlösung vom spez. Gew. 1,453 unter Umrühren zugesetzt, 24 Stunden im Finstern stehen gelassen und dann mit Wasser auf das spez. Gew. 1,100 verdünnt. Die Fischsche Vorschrift ist dieselbe.

In „The New York American Machinist" wird folgende Vorschrift, wie solche an verschiedenen Kopieranstalten benutzt wird, angegeben: Wasser 100 ccm, Eisenchlorid 8 g, Weinsäure 3,25 g, Kochsalz 3 g, Akazienextrakt (Gummiarabikum) 25 g.

Man löst das Gummiarabikum in der Hälfte des Wassers und die übrigen Bestandteile in dem Rest des Wassers und mischt. Nach dem Belichten und Entwickeln wird 10 Minuten fixiert in einer Lösung von Wasser 100 ccm, Schwefelsäure 3 ccm, Salzsäure 8 ccm.

Positives Eisenblaupapier wird nach D.R.P. Nr. 419177[2]) vom 28. März 1925, Dürener Fabrik präparierter Papiere, Renker u. Co., Niederau, folgendermaßen hergestellt: Gut geleimtes Rohpapier wird durch Auftragen einer warmen Lösung von 100 g Gelatine in ein

1) Mitteilung an Eder. 15. Mai 1881.
2) Photogr. Industrie. 1925. Heft 5. S. 117.

Liter Wasser einseitig gestrichen und in üblicher Weise getrocknet, alsdann mit einer Mischung von 1000 ccm einer gesättigten Uranylzitratlösung, 100 ccm einer neunprozentigen Ferri-Oxalat-Lösung auf der vorbehandelten Seite gestrichen und getrocknet. Das Entwickeln der belichteten Pausen erfolgt in einer Lösung von 5 bis 10 g rotem Blutlaugensalz in einem Liter Wasser. (Phot. Indust. 1926, S. 117.)

Nach dem D. R. P. 403 902 (Phot. Ind. 1925, S. 1182) kann man an Stelle des Gummiarabikums auch Gelatine, Kasein oder ein anderes Kolloid verwenden und auf gut geleimtes Papier auftragen; diese Schichte behandelt man mit einer wässerigen Lösung von gerbenden Ferrisalzen, wie z. B. 100 g Ferrioxalat, 100 g Ferriammoniumoxalat, 30 g Ferriammoniumzitrat gelöst in 1000 ccm Wasser. — Man entwickelt mit 1proz. Lösung von gelbem Blutlaugensalz; danach schwimmt bei leichtem Abwischen oder Abspülen mit Wasser das entstandene Blau an den belichteten Stellen ab.

Patentanspruch: Herstellung eines positiven Lichtpauspapieres (farbige Linien auf weißem Grunde) gemäß Patentschrift 403 902, gekennzeichnet durch die Verwendung von Schwermetallsalzen, die durch Licht reduziert werden und mit gelbem oder rotem Blutlaugensalz gefärbte Verbindungen ergeben, z. B. Uranyl-, Kupfer- und Molybdänsalze, bzw. einer Mischung derartiger Schwermetallsalze und der in der Patentschrift 403 902 beschriebenen Ferrisalze.

(„Chem. Zentralbl." 1926, I. S. 1495).

Wahl des Papieres.

Zu diesem Verfahren ist gutgeleimtes, festes, wenig saugfähiges Papier mit glatter Oberfläche unbedingt notwendig: schlecht geleimtes gibt bei der Entwicklung zu allerlei Flecken Veranlassung. Die lichtempfindliche Lösung soll nur an der Oberfläche haften und nicht in das Papier eindringen. Gut geeignet ist das im Handel vorkommende und mit „Imperial-Zeichenstoff", animalisch geleimt bezeichnete Papier, ebenso natürlich jeder photographische oder festgeleimte Lichtpausrohstoff.

Sensibilisieren des Papieres. Das Papier wird auf ein Reißbrett gelegt und muß an zwei Seiten mit Heftnägeln unverrückbar befestigt werden. Die empfindliche Mischung (S. 74) wird nun mittels eines breiten flachen Borstenpinsels möglichst gleichmäßig und rasch und in nicht zu dicker Lage aufgestrichen, was bei der großen Zähflüssigkeit der Masse einigermaßen schwierig ist; sobald man bemerkt, daß der Pinsel etwas an das Papier zu kleben beginnt, wird die Oberfläche mittels eines Vertreibpinsels egalisiert[1]).

Diese Operation kann bei gedämpftem Lichte vorgenommen werden; das bestrichene Papier wird in einem erwärmten dunkeln

1) Andere Operateure benutzen zum Aufstreichen ein mit Samt überzogenes Brettchen („Samtbürste"); hierbei entfällt die Behandlung mit dem Vertreibpinsel.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Raume rasch getrocknet und für den Gebrauch flach gepreßt, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

Das Kopieren nach einem Positiv auf Glas oder auf Pauspapier ist bei dem Erscheinen eines deutlich sichtbaren gelben Bildes auf dunklerem Grunde als beendet zu betrachten und dauert an der Sonne kaum 2—5 Minuten, im Schatten je nach den Lichtverhältnissen dementsprechend länger.

Entwicklung und Fixierung des Bildes. Das kopierte Bild wird auf ein Reißbrett gelegt und die sichtbare Zeichnung mittels eines Haarpinsels (aus Fischotterhaaren) mit der folgenden Entwicklungslösung, nämlich 20 Teile gelbes Blutlaugensalz auf 100 Teile Wasser, rasch und ohne stark aufzudrücken, Strich an Strich bestrichen (Pellet, Waterhouse u. A. legten die Kopie mit der Bildfläche auf die Blutlaugensalzlösung, ohne die Rückseite damit zu treffen[1]). Das Bild erscheint momentan in dunkelblauer Farbe; sobald alle Details erschienen sind, wird, ohne lange zu zaudern[2]), dasselbe unter einem Wasserstrahle von der Entwicklungslösung gereinigt, wobei (sowie auch bei der Entwicklung) zu vermeiden ist, daß die Rückseite benetzt werde, weil geringe Spuren von gelbem Blutlaugensalze, von der Rückseite in das Papier eingedrungen, schon genügen, um blaue, auch von der Vorderseite sichtbare Flecken zu erzeugen. Nach dem Waschen, welches nicht sehr lange zu dauern braucht, wird das Papier in eine Tasse mit verdünnter Salzsäure (1:10) gelegt[3]), darin wird das Bild, welches beim Waschen etwas verblaßt war, wieder dunkler. Die Oberfläche der belichteten Stellen der Gummi-Eisensalzschicht läuft gewöhnlich auch etwas blau an, was aber nichts zu bedeuten hat, da das Papier durch die Gummischicht geschützt ist, welche in der Säure sich förmlich von der Unterlage abschuppt, ein blaues Bild auf dem rein weißen Papiere zurücklassend. (Man kann durch Reiben mit einem Pinsel nachhelfen.) Das Bild wird nun in mehrfach gewechseltem Wasser gewaschen und dann zum Trocknen aufgehängt.

Blaue Punkte oder Flecken können mit den auf S. 64 und 72 angegebenen Mitteln beseitigt werden.

---

1) Ursprünglich wurde das Papier sogar unter die Entwicklungslösung getaucht; erst später erkannte Pellet den Nutzen des Schwimmenlassens, um das Benetzen auf der Rückseite zu vermeiden. (Bull. Soc. franç. 1880. S. 47 und 288.)

2) Bei längerer Entwicklung findet ein Verschwimmen naheliegender Linien statt.

3) Es kann die Salzsäure auch durch Schwefelsäure ersetzt werden. Dieser Weg wurde früher von Pellet empfohlen, um die Entwicklung der Salzsäuredämpfe zu vermindern. (Bull. Soc. franç. 1880. S. 284.)

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SECHSTES KAPITEL.

LICHTPAUSEN MIT FETTER FARBE, WELCHE AUF DER LICHTEMPFINDLICHKEIT VON EISENSALZEN BERUHEN.

Als Poitevin die Verwendbarkeit seines lichtempfindlichen Gemisches von Eisenchlorid und Weinsäure beschrieb (s. Einstaubverfahren[1]); Tintenbilder S. 89), erwähnte er auch, daß das Gemisch die Fähigkeit habe, nur an den nicht belichteten Teilen fette Farben zurückzuhalten, nicht aber an den belichteten (s. Seite 27).

Fisch griff diese Idee auf und beschrieb in seiner Broschüre „Les Phototirages aux encres d'imprimerie" (1894; Eders Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 526) ein derartiges Lichtpausverfahren mit Buchdruckfarbe. Er kombinierte das von Weissenberger zuerst als Zusatz für Chromatbäder empfohlene Manganosulfat[2]) mit Eisenchlorid und Weinsäure in nachfolgender Weise: 320 g Gummiarabikum gelöst in 1000 ccm Wasser werden mit 70 g Weinsäure gelöst in 250 ccm Wasser gemischt, dann 225 ccm einer Eisenchloridlösung von 45 Grad Baumé und schließlich 10 g schwefelsaures Manganoxydul gelöst in 25 ccm Wasser zugefügt und nach mehrstündigem Stehen durch Musselin filtriert. Damit wird Papier bestrichen, im Finstern bei 35—40 Grad C getrocknet und unter einer positiven Pause kopiert. Die Kopie wird mit einer Walze mit guter fetter Buchdruckfarbe (Unterlage eine Metallplatte) dünn (grau) eingewalzt, in eine Schale gelegt, unter der Brause abgespült und mit einem feinen Schwamme gerieben, bis der Grund weiß ist. Diese positiven Lichtpausen lassen sich nach dem Trocknen einstauben und bronzieren, eventuell auch auf Stein usw. umdrucken.

Entwickelt man die Kopie, ohne sie eingeschwärzt zu haben, im Wasser, läßt im Dunkeln trocknen und belichtet das stehen

---

1) s. Eders Handbuch Band 4. Teil 2. 1926. S. 431.
2) Eders Jahrbuch f. Phot. 1889. S. 300.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gelassene Bild nach und schwärzt dann ein, so entsteht ein negatives Bild, d. h. die Schwärze haftet an den belichteten Bildstellen (trockenes Papier) und wird von den nicht belichteten Stellen (welche anfangs mit unlöslichem Eisenpräparat bedeckt waren und erst beim zweiten Nachbelichten feucht wurden) abgestoßen.

Einen ganz analogen Prozeß unter Anwendung von Gemischen von Gummi, Ferrichlorid, Ferrisulfat, Weinsäure und Uranylnitrat oder -chlorid hatte A. Fisch in seinem Buche „La Photographie au charbon“ (1893. S. 177; Eders Jahrbuch f. 1896. S. 528) beschrieben.

Nach den Angaben von A. Fisch werden in der Kälte gelöst:

A. 325 g Gummiarabikum in 1 Liter Wasser;

B. 75 g Weinsäure oder Zitronensäure in 300 ccm Wasser;

C. 26 g Ferrisulfat oder -nitrat in 400 ccm Wasser;

D. 6 g Uranylnitrat oder -chlorid in 200 ccm Wasser.

Man gießt die Lösung B in A, fügt allmählich C und D hinzu, indem man fortwährend schüttelt; dann mischt man 210 ccm Eisenchloridlösung von der Dichte 1,453 bei, filtriert durch Musselin und bestreicht damit gut geleimtes Papier. Exposition 3—6 Minuten Sonnenlicht. Die gelbe Farbe wird im Lichte rasch grau. Nach der Belichtung legt man auf eine ebene Unterlage (Steinplatte usw.), schwärzt mittels einer Leimwalze fette Farbe auf und verreibt mit einer Bürste die Farbe. Man legt die Kopie in kaltes Wasser, spült die Oberfläche des auf eine nasse Unterlage gelegten Papieres mit einem Wasserstrahle ab und reibt sie dann noch mit einem nassen Schwamme. Es bleiben nur die nicht belichteten Stellen als schwarze Striche stehen. Diese Lichtpausen sind als solche kaum zu verwenden, wohl aber nach Art der Fettkopien für Photolithographie, wo sie nach einer negativen Matrize einen negativen Abdruck geben (Unterschied von Chromatgelatinepapier, welches nach einem Negativ einen positiven Abdruck gibt).

H. L. Shawcroß in Liverpool erhielt ein österreichisches Patent Nr. 46449. (Kl. 57) 1910, (Eders Jahrb. 1911, S. 537) auf ein Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen unter Verwendung von mit lichtempfindlichen Eisenoxydsalzen getränkten Kolloidschichten und von mit Wasser nicht mischbaren Farben, wobei nach der Belichtung die Schichten mit Kaliumferrozyanid behandelt werden.

Nach „The Amateur Photographer“ (Eders Jahrb. 1913. S. 444) wird ein Tusch-Eisenkopierprozeß beschrieben [1]), bei welchem

1) Ebenso Revue Suisse 1895. S. 407. Eders Jahrb. 1897. S. 444.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ein mit Eisenchlorid und Zitronensäure sensibilisiertes Papier verwendet wird, welches nach dem Kopieren in einen Farbstoff getaucht wird, der sich nur an den belichteten Stellen ansetzt. Das betreffende Rezept lautet: Wasser 600 ccm, Eisenchlorid 15 g, Zitronensäure 15 g. Man kopiert, bis das Bild erscheint, und taucht es dann in eine Gelatinelösung, die mit chinesischer Tusche (oder anderen feinen Farbstoffen) gefärbt ist. Dabei setzt sich die Farbe nur an den belichteten Stellen an und es entsteht ein gefärbtes positives Bild (Deutsche Photogr. Zeitung, 1913. S. 204).

Die photochemischen Reaktionen bei diesen Prozessen verlaufen im Sinne der obigen Angaben, man erhält nach schwarzen Zeichnungen auf weißem Papier Lichtpausen mit schwarzen Linien auf hellem (schwierig rein weiß zu erhaltenden) Grunde. Da ähnliche Fettbilder an und für sich kaum eine Verwendung finden und auf anderem Wege (mittels Bichromat auf Stärke- oder Gelatinepapier)[1] sich sicherer und bei kürzerer Belichtung erhalten lassen, so stehen diese Methoden in der Praxis wenig oder gar nicht in Verwendung.

1) Hierzu gehört Abneys Papyrographie, s. dieses Handbuch, Band 4, Teil 2, S. 331. Ebenso Zink-Flachdruck s. Band 4, Teil 2, S. 452—454.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SIEBENTES KAPITEL.

FOTOLDRUCK, ZYANOTYP-GELATINEDRUCK ODER LICHTPAUSDRUCK[1]).

Der „Fotoldruck“ oder Zyanotyp-Gelatinedruck gehört zur Gruppe der „Lichtpausdrucke“ und beruht auf dem Anpressen von nicht gewaschenen gewöhnlichen Zyanotypien (Blaupausen) auf feuchte Gelatineschichten; er ermöglicht den Abdruck der Pausen in fetter Druckerschwärze, wobei die ursprünglich negativen Blaupausen als positive Kopien (schwarze Linien auf weißem Grunde) erscheinen. Man kann auf diese Weise, ohne Anwendung einer Druckerpresse, ungefähr 20 bis 60 Abzüge erhalten.

In Frankreich bezeichnet man die Fotoldrucke als „Tirages ferrogélatinographiques“.

Dieses Verfahren wurde von Adolf Tellkampf und Dr. Arthur Traube in gemeinschaftlicher Arbeit 1905 erfunden. Tellkampf hat sich erfolgreich wiederholt mit Neuerungen in der Lichtpaus-Industrie befaßt. Er war kein Fachchemiker, sondern aus dem Kaufmannstande hervorgegangen, baute aber seine Verfahren mit großem Verständnis des photographischen Prozesses auf.

Sein Mitarbeiter beim Fotoldruck war der tüchtige Photochemiker Dr. Arthur Traube, der bekannte Miterfinder des ersten panchromatischen Sensibilisators Äthylrot (gemeinsam mit Prof. Miethe) und des Traubeschen Uvachromverfahrens, dessen Erfinderrechte ihm in beiden Fällen mit Unrecht in Deutschland strittig gemacht werden. Die Erfindung des Fotoldruckes ist mit dem 10. August 1905 zu datieren, mit welchem Datum Tellkampf und Traube gemeinsam das D.R.P. Nr. 201968 erhielten. Von den Erfindern stammt auch die Bezeichnung und Schreibweise „Fotoldruck“.

Allerdings schreibt L. P. Clerc in seinem Buche „Technique photographique“ (Band II, Seite 564, 1927) diese Erfindung den Brüdern F. und J. Dorel zu (1905), jedoch beruht diese Angabe

1) Nach einer Mitteilung von J. M. Eder in Phot. Industrie, Okt. 1927.

auf einem Irrtum, denn es ist der Nachweis einer derartigen Publikation der Dorels nicht erbracht[1]) und somit der Prioritätsanspruch nicht begründet.

Das Wesen des Tellkampfschen Fotoldruckes und seine Auffassung der sich hierbei abspielenden chemischen Vorgänge ist der oben erwähnten Patentbeschreibung genau zu entnehmen. Die Erfinder schreiben: „Legt man eine unentwickelte Zyanotypie (Blaupause) auf eine Eisenoxydulsalz enthaltende erstarrte Gelatineschicht, so tritt durch die Umsetzung des Eisenoxydsalzes mit dem in der Blaupause unverändert gebliebenen roten Blutlaugensalz die Erscheinung ein, daß die das entstandene unlösliche Salz enthaltenden Stellen fette Druckerschwärze festhalten. Zur Erzielung dieser Wirkung genügt ein wenige Sekunden dauernder Kontakt der Lichtpause mit der Schicht. Die Linien oder Bildstellen des zur Vervielfältigung verwendeten Originals heben sich nach dem Kontakt matt und vertieft von der unbeeinflußt gebliebenen Gelatineschicht ab und geben, mit fetter Farbe eingewalzt, außerordentlich scharfe Drucke. Es ist auf diese Weise möglich, durch Herstellung einer einzigen Blaupause einen größeren Auflagedruck von ein und derselben Gelatineschicht herzustellen. Nach jedem Abzug, den man durch bloßes Auflegen, Umdrucken und Abziehen eines Stückes Papier erhält, bedarf es nur eines erneuten Einwalzens mit Farbe. Ein Beispiel zur Herstellung der erforderlichen Gelatinemasse ist: 100 g Gelatine, 1 g Eisenvitriol und 600 ccm Wasser.“

Hierzu ist zu bemerken, daß nicht jedwede Art von Blaupausen gleich gut und geeignet für diesen Umdruckprozeß ist; die Blaupausen müssen kräftig und von reinen Weißen sein. Auch scheinen die Zyanotyppapiere, die mit braunem (basischen) Ferriammoniumzitrat hergestellt wurden, bessere Resultate zu geben als die gewöhnlichen Rapid-Zyanotyppapiere.

---

1) Von Felix Dorel in Frankreich taucht ein französisches Privilegium bezüglich Fotoldruck erst am 7. Dezember 1917 auf. — Der Titel lautet: Felix Dorel in Frankreich (Seine), „Composition gélatineuse blanche pour la reproduction de documents au trait“. Brevet d'invention Nr. 493 776 vom 7. Dezember 1917, veröffentlicht am 21. August 1919. Dieses Patent bezieht sich lediglich auf die Herstellung einer weißen Gelatineschicht, die Bariumsulfat enthält, gegenüber der von Tellkampf benutzten Masse ohne diesem weißen Pigment: dabei ist das ganze Wesen des Fotoldruckes identisch mit der Tellkampf-Traubeschen Erfindung. — F. Dorel setzt selbst in seiner Patentbeschreibung das Lichtpausverfahren der „Ferrogélatinographie“ (das ist dasselbe wie Fotoldruck) als bekannt voraus.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Man kann zur Herstellung des Blaudruckpapieres für Fotoldruck die auf Seite 35 angegebene Vorschrift mit braunem Ferriammoniumzitrat verwenden; will man jedoch das Blaudruckpapier dem speziellen Zweck besonders anpassen, so kann man die Menge des roten Blutlaugensalzes gegenüber dem Ferriammoniumzitrat bedeutend vermehren, unter Beibehaltung der Gesamt-Konzentration. — Jedenfalls muß man darauf achten, daß das Papier reine Weißen beim Kopieren liefert. Es wird sich also empfehlen, zu der Zyanotyplösung etwas Kaliumpermanganatlösung (1:100) zuzusetzen, um das etwa vorhandene Ferrosalz zu zerstören und dann ein wenig Ammoniumbichromat zur Erhöhung der Kontraste und der Klarheit der Blaudrucke beizumischen. — Verwendet man das grüne Ferriammoniumzitrat, so muß man relativ mehr rotes Blutlaugensalz zusetzen, z. B. 50 ccm grüne Ammoniumferrizitratlösung (1:2), 50 ccm rote Blutlaugensalzlösung (1:4) und ungefähr 25 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:100), so lange bis die rote Färbung nicht mehr rasch verschwindet. Auch hier empfiehlt sich der Zusatz von Ammoniumbichromat zur Erhöhung der Kraft und Klarheit der Blaudrucke, oder eventuell von Oxalat zur Erhöhung der Empfindlichkeit, wie auf S. 39 angegeben wurde.

Die genaue Zusammensetzung der Gelatinedruckschicht wurde bei der Einführung dieses Verfahrens geheim gehalten. Fishenden veröffentlichte aber 1905 eine englische Vorschrift, nämlich 40 bis 50 Teile Gelatine, 2 Teile Karbolsäure, 4 Teile Glyzerin und 100 Teile Wasser; zu dieser warmen Lösung wird etwas (0,5 g) Eisenvitriol gegeben[1]). Eventuell kann man auch weiße oder gelbe Pigmentfarben einverleiben.

In der Folge stellte Prof. A. Albert an der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien Versuche mit dem Fotoldruck an (Phot. Korresp. 1919, S. 171). Als Unterlage dient eine mit Schmirgel- oder Glaspapier abgezogene dünne, horizontal gelegte Zinkplatte (oder Blechschale). Darauf wird ungefähr 2 mm dick die warme Gelatinemasse aufgegossen. Diese Masse besteht aus 40 Teilen Gelatine, 200 Teilen Wasser, 4 Teilen Glyzerin, 6 Teilen Ochsengalle und $^1/_2$ Teil Eisenvitriol (in etwas warmem Wasser gelöst und der warmen Gelatinelösung unter Umrühren beigemischt).

R. J. Hall in London taufte den Fotoldruck anders, nämlich „Ordoverax“ (Phot. Ind. 1907, S. 541), aber es war doch die-

1) Fishenden, Brit. Journ. Phot. 1910. S. 44.

selbe Sache; hierher gehört auch der „Fulgurdruck“ H. Peukerts in München (Eders Jahrbuch f. Phot. 1911, S. 538). — Henri Brengou bog die gelatinierte Zink-Druckplatte auf einen Druckzylinder, um die Fotoldrucke rascher vervielfältigen zu können (französisches Patent vom 17. Januar 1913, Nr. 265760 (Eders Jahrbuch f. Phot. 1914, S. 399, mit Abbildung der Zylinderpresse).

Im Jahre 1917 färbte Felix Dorel die im „Fotoldruck“ gebräuchliche Gelatinemasse durch Zusatz von Bariumsulfat weiß, wodurch die Beurteilung beim Einfärben mit fetter Farbe erleichtert werden soll, und behielt im übrigen sämtliche wesentliche Arbeitsbehelfe der Tellkampf-Traubeschen Erfindung bei. Seine Gelatinemasse, die in dem in der Fußnote auf Seite 82 angegebenen französischen Privilegium enthalten ist, besitzt folgende Zusammensetzung:

Es werden im Wasserbade geschmolzen:

Gelatine	100 g
Wasser	200 „

Nach erfolgter vollständiger Lösung fügt man allmählich unter fortwährendem Umrühren folgende heiße Lösung zu:

Wasser	100 g
Natriumsulfat	70 „
dann Wasser	80 „
Chlorbarium	40 „

Hierauf wird eine Lösung von 1,5 g Eisenvitriol, gelöst in 20 g Wasser, hinzugefügt. — Bei diesem Vorgang bildet sich weißes Bariumsulfat. Dann kann man diesem Gemenge Glyzerin, Formol, Alaun usw. zur Festigung der Gallerte beigeben. Dorel erwähnt in der Einleitung zu seiner Patentbeschreibung, daß die Gelatine und das Eisensulfat notwendige Bestandteile sind, daß man Glyzerin zufügen kann, ferner Formol, Chinon oder Natrium-Chinon-Sulfonat, Alaun usw. Der Zusatz von Barytweiß erleichtert die Leserlichkeit der eingeschwärzten Druckform. Schleier, Schmutzton oder Flecken auf der Gelatinedruckform werden auf einer weißen Gelatinemasse deutlicher sichtbar und können daher beim Einfärben vermieden werden.

Einige Jahre später erhielten L. Daniel und R. Dumont ein französisches Patent (Nr. 539639 vom 20. August 1921) für die Gelatinemasse, die zum Andrücken der Zyanotypie dient. Diese Masse ist nach der Patentbeschreibung folgendermaßen zusammengestellt: 200 g Gelatine, 40 g gelber Ocker, 150 ccm Ochsengalle, 10 g Eisenvitriol, 6 g Manganosulfat und 1000 ccm Wasser. Der

Ocker soll nur als Farbstoff wirken, um das Übertragungsbild besser sichtbar zu machen. (Americ. Photographer, 1923, Seite 557.) — Wie man sieht, ist hierin nichts wesentlich Neues gegenüber dem Patent Tellkampf-Traubes und den Publikationen Fishendens und A. Alberts geboten.

Derartige Gelatinemassen werden warm auf die nivellierte Zinkplatte gegossen und erstarren gelassen und bis zur Verwendung aufbewahrt. In den praktischen Betrieben pflegt man die dünne Zinkplatte auf einer ebenen Holzplatte (Tisch) als Unterlage zu verwenden.

Die Blaupause wird unter Vermeidung von Luftblasen oder Verschiebungen allmählich auf die Gelatineschicht gelegt und mit einem großen Leinentampon (oder Gummiwalze oder Gummistreifer, wie er im Pigmentdruck verwendet wird) sanft aber innig angedrückt. Nach einem Kontakt von ungefähr einer bis fünf Minuten entfernt man das Papier und dann wird rasch die Gelatineschicht mit einer glatten Walze mit Buchdruck- oder Lichtdruckfarbe eingefärbt. Die fette Farbe (die nicht zu zäh sein darf) haftet nur an den Strichen der Zeichnung; es erfolgt somit eine Umkehrung der negativen Blaupause in eine positive mit schwarzen Linien auf weißem Grund. Temperatur und Luftfeuchtigkeit sind von großem Einfluß auf die Annahme der fetten Schwärze von der Druckform; bei großer Wärme wird die Gelatineform klebrig und die Striche nehmen schwer die Farbe an; in diesem Falle kann man die Gelatinemasse durch die bekannten Härtungsmittel des Leimes (z. B. Zusatz von $^1/_2$% Formalin) fester machen. — Die Dauer der Druckform hängt von der Güte der verwendeten Gelatine, einer richtigen Farbe, Temperatur und Luftfeuchtigkeit, sowie von entsprechender Handhabung der Walze ab. — Wird die Gelatinedruckform unbrauchbar, was sich durch Ausreißen der Linien usw. kundgibt, so wird die Form mit einem in Terpentinöl getauchten Schwamm abgewaschen, im Wasserbade bei 50—60 Grad Celsius geschmolzen, durch einen Leinenbeutel filtriert und neuerdings verwendet.

Auf diese Druckschicht wird ein Blatt gut geleimtes Papier entweder mit dem Ballen der Hand oder einem Stofftampon oder einer elastischen Walze angepreßt. Der abgehobene Druck kann durch Einreiben mit Talkum in dringlichen Fällen rasch getrocknet werden. Man schwärzt dann neuerdings ein und kann etwa 20 Abzüge herstellen. Unreinigkeiten beim Einfärben der Gelatineschicht können mit einem feuchten Schwamm beseitigt werden.

Die chemischen Prozesse, die hierbei vor sich gehen, führen

A. Tellkampf und A. Traube nur auf eine Reaktion des unzersetzt gebliebenen roten Blutlaugensalzes der Blaupause mit dem Eisenvitriol der Gelatinemasse zurück; in der Tat wird diese Annahme durch die Tatsache gestützt, daß ein Gehalt der Gelatine an Eisenvitriol bei diesem Prozeß notwendig ist und daß an den Berührungsstellen mit der Gelatine-Eisenvitriol-Masse blaue Striche entstehen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß nicht nur das an den unbelichteten Stellen vorhandene Ferrizyankalium (rotes Blutlaugensalz) eine Rolle bei dem Umdruck spielt, sondern auch das gleichfalls vorhandene unzersetzte Ferriammoniumzitrat, das wie alle Ferrisalze die Gelatine kräftig gerbt.

Der Fotoldruck ist ein sehr schätzbares Hilfsmittel zur Herstellung einer kleinen Anzahl von positiven Lichtpausen mit Druckerschwärze; er hat allerdings in größeren Lichtpaus-Betrieben an Bedeutung verloren, indem er vielfach durch ein anderes, gleichfalls von A. Tellkampf erfundenes Lichtpausverfahren verdrängt wurde. Im Jahre 1909 erfand nämlich Tellkampf das Kopieren von Zeichnungen auf Chromatgummi in Verbindung mit einem sauren, glyzerinhaltigen Entwickler; bei diesem Prozesse nehmen die durch diese Entwicklung ausgewaschenen Bildstellen auf einer Zinkplatte die aufgetragene Druckerschwärze an und verhalten sich wie Zink-Flachdruckformen, die in der lithographischen Presse in viel größerer Auflage gedruckt werden können, als dies beim Fotoldruck möglich ist. (Ausführlich sind diese Verfahren und die Patente Tellkampfs beschrieben im IV. Bande, 2. Teil, 4. Aufl. 1926, S. 448.)

Diese in der lithographischen Presse druckbaren Lichtpausen (System Zink-Flachdruck ohne Kamera-Aufnahmen) sind Gemeingut aller größeren Lichtpausanstalten geworden, die häufig das zweite Tellkampfsche Verfahren in der analogen Form des „Douglasgraph-Verfahrens“ ausüben; dieses Verfahren ist im 2. Kapitel dieses Bandes beschrieben.

Verbesserungen beim Abdruck mit Fettfarben von glyzerinhaltigen oder von sonstigen hygroskopischen Leimflächen.

Hierauf hat ein Patent von Hermann Hurwitz in Berlin-Grunewald auf ein Vervielfältigungsverfahren bezug (Österr. Patent Nr. 87 296 vom 25. Mai 1915; Beginn der Patentdauer mit 15. Februar 1917).

Wir teilen den Wortlaut des Patents mit:

„Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Verfahren, um den Druck mit Fettfarben von Hektographen- oder von anderen wasser- oder glyzerinhaltigen Leimflächen oder von sonst hygroskopischen Kolloidflächen zu gestatten.

Man hat für derartige Flächen bereits vorgeschlagen, sie für den Druck mit Fettfarben, beispielsweise autographischen Druck, dadurch geeignet zu machen, daß

man die Flächen nach dem Übertragen des mit gerbenden Stoffen hergestellten Originals mit wässrigen Flüssigkeiten feuchtet, um die Oberfläche außerhalb der Druckelemente beim Überwälzen mit der Fettfarbe für diese abstoßend zu halten bzw. zu machen. Dieses Anfeuchten wird, wenn es einigermaßen Erfolg haben soll, öfter, meistens vor jedesmaligem Einwalzen mit der Fettfarbe geschehen müssen. Gleichwohl ist es kaum vermeidlich, daß immer noch Teile der Fettfarbe von der Druckoberfläche aufgenommen werden und infolgedessen zwischen den Schriftzügen oder Bildelementen sich Schatten oder Farbflecken bilden. Außerdem wirkt das stete Anfeuchten schließlich erweichend auf die Platte ein und verschlechtert deren Qualität.

Man hat auch versucht, die starke Wasseraufnahme durch Verwendung schwach alkalischer Flüssigkeiten zu beschränken. Diese quellen die Kolloide stärker als Wasser, brauchen daher nicht in so großen Mengen zugeführt werden. Auch härten sie etwas die Kolloidfläche; aber sie wirken nicht genügend sicher, auch liegt die Gefahr der Zerstörung der Schriftzüge aus Fettfarben durch Verseifung vor. Der Erfinder hat nun gefunden, daß der erwünschte Effekt störungslos erreicht wird, wenn man die Kolloidflächen während der Druckoperation mit verdünnten Lösungen von Alkalisilikaten behandelt. Dieses Überziehen kann vor der Übertragung des Originals auf die Druckfläche geschehen. Zweckmäßiger geschieht es aber, nachdem der Abdruck des Originals auf der Druckfläche zum ersten Male mit Fettfarbe eingewalzt ist. In diesem Falle nimmt, abgesehen von den Schriftzügen, mehr oder minder die ganze Platte zunächst die fette Druckfarbe an, und es wird durch die verdünnte Silikatlösung die Farbe von den nicht gegerbten Stellen der Druckfläche abgewaschen, während die Schriftzüge und sonstigen Bildelemente eingefärbt stehen bleiben. Die Anfeuchtung mit der Silikatlösung hat den Erfolg, daß auch bei weiterem Einwalzen mit der fetten Druckerfarbe und dem Abziehen der Vervielfältigungen die nicht gegerbten Teile der Druckfläche frei von Druckerfarbe bleiben. Erst bei der Herstellung einer sehr großen Anzahl von Vervielfältigungen empfiehlt es sich, wenn nötig, ein neues Anfeuchten mit der gleichen Flüssigkeit zu bewirken. Durch die Behandlung der Druckfläche mit der Wasserglaslösung wird außer der Aufhebung der Klebrigkeit eine nennenswerte Härtung der Oberfläche erzielt, die es ermöglicht, mit so dünnen Hektographenschichten zu arbeiten, wie sie bisher für ähnliche Verfahren wegen ihrer Empfindlichkeit nicht zweckmäßig waren. Man kann also gegenüber den bekannten hektographischen und schapirographischen Bahnen oder Platten wesentlich dünnere und härtere (glyzerinärmere) und damit billigere Bahnen oder Platten verwenden.

Ein Effekt in gleicher Richtung wird erzielt, wenn man die Silikatlösung, z. B. das Wasserglas, also in feinverteilter emulgierter Form in die fette Druckfarbe hineinmischt. Es verteilt sich dann beim Überwalzen der Druckfläche mit der Druckfarbe die Silikatlösung auf der Druckfläche, um diese mit Ausnahme der Bildelemente für die Farbe abstoßen zu machen.

Der Erfinder hat ferner gefunden, daß der Effekt, der durch das Überziehen der Vervielfältigungsfläche mit Silikatlösungen erzielt wird und der in der Aufhebung der Klebrigkeit und der Härtung der Oberfläche besteht, weiter gefördert werden kann, wenn man den Behandlungsflüssigkeiten geringe Prozente solcher Substanzen zusetzt, die an sich als Gerb- oder Härtemittel gegenüber Leim- und Eiweißkörpern bekannt sind. Als solche Substanzen kommen beispielsweise die Gerbsäuren, insbesondere aber Formaldehyd, in Frage. Selbstverständlich darf der Zusatz dieser Substanzen nicht so weit gehen, daß die Druckfläche außerhalb der Schriftzüge eine wirkliche Gerbung erfährt, da in diesem Falle die Druckfläche nicht nur an den Stellen

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der Schriftzüge, sondern überall die Fettfarbe annehmen würde, statt sie abzustoßen. In geringen Mengen der Silikatlösung zugesetzt, wirken diese an sich gerbenden Substanzen im Sinne einer Härtung ähnlich wie die Lösungen selbst, ohne die Druckfläche außerhalb der Schriftzüge für die Druckerfarbe empfänglich zu machen.

Der Zusatz der genannten Gerbmittel, die aber im vorliegenden Falle infolge der Verdünnung nicht gerbend wirken, hat den weiteren Erfolg, daß man eine wesentlich größere Anzahl von Abzügen herstellen kann, ohne die Platte mit der Präparationsflüssigkeit wieder überfahren zu müssen. Auch sind derartig behandelte Druckflächen bei höheren Temperaturen, z. B. in den Tropen, gut benutzbar, wo unbehandelte Platten infolge ihrer Weichheit und Klebrigkeit versagen.

Nach dem vorgeschriebenen Vervielfältigungsverfahren lassen sich auch sehr gut mit der Schreibmaschine geschriebene Originale vervielfältigen, die in etwas klebender Schrift hergestellt sind. Man pudert dann diese Schrift mit gerbendem Tintenpulver ein und benutzt die so hergestellten Originale nunmehr in dem vorgeschriebenen Verfahren. In gleicher Weise können auch Abdrücke von Klichees, lithographischen Platten, Typensätzen, Stempeln u. dgl. vervielfältigt werden, indem man die frischen noch klebenden oder wieder klebend gemachten Abdrücke mit entsprechendem gerbenden Pulver einstäubt.

Ebenso lassen sich durch das Verfahren Fingerabdrücke für kriminalistische und andere Zwecke in ausgezeichnet einfacher Weise und sehr getreuer Wiedergabe vervielfältigen. In diesem Falle wird der Finger mit einer entsprechenden gerbenden Tinte überzogen und auf ein geeignetes Blatt abgedrückt. Unter Umständen empfiehlt es sich, hier ähnlich vorzugehen wie bei der Schreibmaschinenschrift, indem der Fingerabdruck noch mit gerbender Tinte in Pulverform eingepudert wird. Bei dieser Ausführungsform ist es selbstverständlich nicht unbedingt notwendig, daß die Substanz, mit der der Finger überzogen wird, selbst schon gerbende Eigenschaften hat, es genügt dann vielmehr, daß die Substanz, mittels derer der Abdruck hergestellt wird, klebende Eigenschaften hat und geeignet ist, die nachher durch Einpuderung zu gerbende Tinte festzuhalten. Die Abzüge fallen infolge der Präparation der Platte im Sinne des vorbeschriebenen Verfahrens außerordentlich scharf aus und behalten diese Eigenschaft auch bei einer größeren Anzahl von Abdrücken, wie sie beispielsweise für kriminalistische oder Legitimierungszwecke notwendig sind."

„Patent-Ansprüche":

1. Verfahren, um beim Druck mit Fettfarben von hektographischen oder sonstigen Kolloidflächen, auf die das Bild mittels gerbender Tinten aufgebracht ist, die nicht gegerbten Stellen der Druckfläche abstoßend für die fette Druckfarbe zu erhalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Druckfläche mit Alkalisilikatlösung behandelt wird.

2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, daß die Behandlung der Druckfläche mit Alkalisikatlösung nach dem ersten Einfärben mit Fettfarben geschieht.

3. Abänderung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Behandlung der Druckfläche benutzte Alkalisilikatlösung der zum Einfärben der Druckform benutzten Fettfarbe in feiner Verteilung zugegeben ist.

4. Ausführungsform des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalisilikatlösung, die zur Behandlung der Druckfläche oder als Zusatz zur Farbe benutzt wird, mit geringen Mengen einer gerbend wirkenden Substanz, insbesondere Formaldehyd, versetzt ist."

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ACHTES KAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS DES TINTENKOPIER-PROZESSES AUF LICHTEMPFINDLICHEN EISEN-SALZEN. — EISEN-GALLUS-PAPIER. (SCHWARZE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Die sogenannten Tintenkopierverfahren beruhen auf der Lichtempfindlichkeit gewisser Ferrisalze, welche im Lichte in Ferrosalze übergehen; durch darauffolgende Einwirkung von Gallussäure oder Tannin entsteht mit Ferrisalzen (Eisenoxydsalzen) ein schwarzer Niederschlag (gallussaures oder gerbsaures Eisenoxyd von der Zusammenstezung von gewöhnlicher Tinte), während die Ferrosalze sich mit Gallussäure nicht oder nur langsam färben. Indem also die vom Lichte nicht getroffenen Stellen geschwärzt werden, die vom Lichte zersetzten aber mehr oder weniger unverändert (farblos) bleiben, so entstehen Lichtpausen in schwarzen Linien auf weißem Grunde.

Die ersten Anfänge dieses Verfahrens dürften auf Poitevin zurückzuführen sein, welcher am 20. Mai 1859 in der „Société française de Photographie“ über eine Kopiermethode berichtete[1]), die in Folgendem bestand: Es wurde eine Lösung von Eisenchlorid und Urannitrat (1:10) auf Papier aufgetragen; letzteres wird im Lichte rasch reduziert und dann das Eisenchlorid zu Chlorür verwandelt, welches durch Tannin, Gallus- und Pyrogallussäure (1:50) nicht mehr geschwärzt wird, während die nicht belichteten Stellen sich schwärzen, wodurch sich direkte positive Kopien erhalten lassen. Er ersetzte später das dem Eisenchlorid beigemengte Uransalz durch Glyzerin, oxalsaures Ammoniak und Weinsäure[2]),

---

1) Bull. Soc. franç. de Phot. 1859. S. 175. Auch in Poitevins „Traité des impressions“. Paris 1883. S. 149.

2) Auch essigsaures Ammoniak und Alloxanthin befördern die Zersetzung von Eisenchlorid im Lichte nach Poitevin (Compt. rend. Bd. 52. S. 94. Kreutzers Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3. S. 125.)

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wovon er besonders das Gemisch mit Weinsäure empfahl (10 g Eisenchlorid, 100 g Wasser und 3 g Weinsäure).

Poitevin setzte diesem Gemisch von Eisenchlorid und Weinsäure etwas Rhodankalium zu, wodurch eine blutrote Färbung entstand, welche das Kopieren auf Papier wesentlich erleichtert. In dem Maße, als sich das Eisenchlorid reduziert, verschwindet das Rot, und wenn die Reduktion vollständig durchgeführt, erscheint die Zeichnung rot auf weißem Grunde. Das Bild wird in Wasser, welches etwas Kreide enthält, gewaschen, wodurch ein Teil des Eisenchlorürs entfernt wird und das Chlorid in Eisenoxyd verwandelt werden soll; dann badet man mit Gallussäure oder Tannin, worin das Bild tintenschwarz wird. Enthält die Eisenchlorid- und Weinsäure-Mischung einen Zusatz Gummiarabikum, so ändert sich durch die Belichtung die hygroskopische Eigenschaft.

Bereitung der lichtempfindlichen Lösung.

Im Jahre 1880 teilte Riegel im „Le Technologiste“ eine Methode mit, um schwarze positive Lichtpausen mittels einer lichtempfindlichen Schicht von Ferrisulfat, Eisenchlorid, Weinsäure und Gelatine und eines Entwicklers aus Gallussäure herzustellen [1]).

Im Jahre 1883 brachte Colas in Frankreich in großen Rollen ein „Galluseisenpapier“ in den Handel, welches gleichfalls mit einem Eisenoxydsalz in Gegenwart einer organischen Substanz präpariert war, beim Belichten Oxydulsalz bildete und mit Gallussäurelösung entwickelt nur an den nicht belichteten Stellen tintenschwarz wurde [2]) und nach den später veröffentlichten Beschreibungen [3]) der Riegelschen Mischung sehr nahe kam [4]).

Auch spätere Publikationen über den Tinten-Lichtpausprozeß verfolgten dasselbe Prinzip, indem das lichtempfindliche Gemisch

---

1) Riegel mischte 10 g Ferrisulfat, 20 g Eisenchlorid, 10 g Gelatine, 10g Weinsäure und Wasser bis zum Volumen von 350 ccm. Als Entwickler dient eine 1—2proz. Gallussäurelösung in Wasser mit geringem Alkoholzusatz. S. auch Puzzled, Brit. Journ. Phot. 1880. S. 574 und England (ibid. S. 575.)

2) Moniteur de la Phot. 1883. S. 39. Phot. Wochenbl. 1883. S. 177.

3) Gewerbeblatt aus Württemberg. 1886. Bd. 33. S. 365.

4) Die Colassche Mischung bestand angeblich aus 10 g Ferrisulfat, 20 g Eisenchlorid, 10 g Weinsäure, 10 g Gelatine, 300 ccm Wasser.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

von Ferrisalzen und Weinsäure mit Gelatine [1]) oder Gummiarabikum [2]) verdickt wurde.

Eine andere vereinfachte Vorschrift von A. Fisch [3]) schließt sich wieder mehr an die alte Poitevinsche Mischung an, indem das Verdickungsmittel wegbleibt: Man löst 10 bis 12 g festes Eisenchlorid in 50 ccm Wasser und mischt mit 3 g Weinsäure, gelöst in 50 ccm Wasser; dieses Gemisch wird sehr dünn und gleichmäßig auf sehr gut geleimtes Papier aufgepinselt und rasch bei 55 Grad C im Finstern getrocknet.

Ein brauchbares Rezept ist folgendes: 10 g Eisenchlorid (in Stücken), 5 g Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd!) und 9 g Weinsäure werden in 100 ccm Wasser gelöst, dann mit einer warmen Lösung von 5 g Gelatine in 50 ccm Wasser gemischt und durch einen mit Baumwolle verstopften Trichter oder durch Flanell filtriert. Das ausgespannte Papier wird mittels eines Schwammes bei Lampenlicht reichlich damit bestrichen, einige Augenblicke in Ruhe gelassen, dann wird die überschüssige Flüssigkeit mittels des ausgedrückten Schwammes weggenommen. Man trocknet schnell im Dunkeln.

Die Schwierigkeit des Gallus-Eisen-Kopierprozesses besteht darin,

---

1) Shawcroß und Thompson (Deutsches Reichspatent Nr. 33 452 1885; Phot. Archiv 1886 S. 15) mischten 1500 Teile Gelatine, 600 Teile Ferrisulfat, 940 Teile Chlornatrium, 190 Teile Weinsäure, 1500 Teile Eisenchlorid und entsprechend Wasser. — E. Goolds ersetzte das Ferrisulfat durch Zinkvitriol (Eders Jahrbuch f. Phot. 1891. S. 526).

2) A. Fisch empfahl in der 1. Auflage seines Werkes „La Photocopie“ (1886. S. 36) ein gummihaltiges Gemisch, nämlich A. 50 Tle. arabisches Gummi, 500 Tle. Wasser; B. 50 Tle. Weinsäure, 200 Tle. Wasser; C. 30 Tle. schwefelsaures Eisenoxyd, 200 Tle. Wasser; D. 100 Tle. Eisenchloridlösung von 45 Grad Bè. Man mischt die Lösung C mit B, gießt dies dann in A und fügt D hinzu. Hiermit überstreicht man gutgeleimtes Papier dünn, trocknet schnell in der Wärme, ohne 55 Grad C zu überschreiten. Es hält sich 14 Tage. — Nakahara in Japan (Eders Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 529) wiederholte die Versuche mit diesen Varianten des Tintenkopierverfahrens und gab als bestes Rezept an: 15 g Gummiarabikum, gelöst in 110 ccm warmem Wasser, 2 g Weinsäure, 9 g Chlornatrium, 10 g Eisensulfat (wahrscheinlich Ferrisulfat ?), 15 g Eisenchlorid; diese Bestandteile werden in der angegebenen Reihenfolge in der Gummilösung aufgelöst.

Thorne Baker empfiehlt ein Gemisch von 15 g Gummiarabikum, 2 g Weinsäure, 9 g Kochsalz, 10 g Eisensulfat (Ferrisulfat), 15 g Ferrichlorid und 200 ccm Wasser. Als Entwickler dient 0,5 proz. Gallussäurelösung.

3) A. Fisch, La Photocopie, 2. Aufl., 1890, S. 40. — Vgl. auch Ennser (Eders Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 451). „The Amateur Phot.“ 1902, S. 432. Eders Jahrbuch 1903. S. 548.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

daß es sehr schwierig ist, Bilder von genügender Kraft der Schwärze und Reinheit des weißen Grundes zu erhalten, weil der Gerbstoff auch mit Ferrosalzen bei Luftzutritt sich violettschwarz färbt und der Grund der Papierbilder sehr schwer weiß zu erhalten ist. Erst in neuerer Zeit wurde dieses Kopierverfahren weiter ausgearbeitet und verbessert, indem man hauptsächlich die Schwierigkeit zu beseitigen trachtete, daß der weiße Grund stets mehr oder weniger unrein wird, d. h. eine graue oder violette Färbung erhält.

Rohpapier und Vorpräparation.

Für das Gelingen dieses Prozesses ist die Verwendung von sehr gut geleimtem Rohpapier erforderlich, welches möglichst stark kalandert sein soll. Die Saugfähigkeit des Papieres soll sehr gering sein, damit die lichtempfindliche Mischung nicht eindringen kann und nur auf der Oberfläche eintrocknet. — Die Belichtungszeit wird dadurch verkürzt und beim Entwickeln kann sich das Ferrosalz mit dem Kolloid leicht lösen und der Grund bleibt klar.

Das Galluseisenpapier wurde im Laufe der Zeit ein sehr dankbarer Handelsartikel[1]) und man ging daher über, die lichtempfindlichen Papiere maschinell herzustellen.

Zum Präparieren von Rollenpapier wird die gleiche Maschinenart benutzt wie beim Herstellen der Blaueisenpapiere. Siehe S. 47. Verschiedentlich wurde auch empfohlen, eine Vorpräparation des Rohpapieres (als Trennungsschicht zwischen Rohpapier und lichtempfindlicher Schicht) mittels Stärke, Gelatine usw. anzuwenden.

So wurde H. Wandrowsky[2]) ein Verfahren unter D.R.P. Nr. 140176 patentiert, nach dem man das Papier mit fettsaurem Alkali (Seife) tränkt. Behandelt man dieses Papier mit einer Säure, so wird die Seife in unlösliche freie Fettsäure zerlegt, welche sich ringsherum auf die Papierfaser niederschlägt, diese mit einer wasserdichten Hülle umgebend, und in ein Alkalisalz, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und dessen Kristalle beim Trocknen des Papieres die Poren des letzteren ausfüllen. Durch Auslaugen entfernt man die Salze. Zweckmäßig wählt man Säuren oder Alkalien, deren Salze eine vorteilhafte Wirkung bei dem lichtempfindlichen Prozeß ausüben. Benutzt man z. B. beim Zerlegen der Seife Oxal-

---

1) Mélagraphie nennt man in Frankreich das Lichtpausverfahren mittels des Eisen-Gallusverfahrens (Sollet, „Traité pratique des tirages photographiques“ Paris 1902, S. 172). Eders Jahrbuch 1903. S. 549.

2) Papierzeitung 1903. — Eders Jahrbuch 1904. S. 516.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

säure, so wird beim Positivprozeß das entstandene Alkalioxalat mit dem in die Poren des Papieres eindringenden Eisensalze leicht lösliche Doppelsalze bilden und zur Erzielung eines reinweißen Grundes beitragen. Das Papier wird mit einer wässerigen Lösung von Marseiller Seife (8 g auf 1 qm Papieroberfläche) getränkt, getrocknet, durch eine Lösung von Oxalsäure gezogen, wieder getrocknet und satiniert. Die Oxalsäurelösung muß hinreichend stark sein, um die Seife ganz zu zersetzen. Auf diese Art kann auch ein billigerer Stoff als Rohpapier verwendet werden.

Diese Verhältnisse hängen ab von der Art des Auftrages und dem Saugvermögen des Papieres. Das Lichtempfindlichmachen geschieht in üblicher Weise.

Herstellung der Lichtpauspapiere.

Für die maschinelle Herstellung von Galluseisenpapier gibt Dr. Lux in der Papierzeitung ein geeignetes Verfahren an: Zur Bereitung der lichtempfindlichen Lösung nimmt man 8 Liter warmes Wasser (etwa 40 Grad C), löst darin 50 g weiche Emulsionsgelatine und 175 g Weinsäure. Nach vollständiger Lösung filtriert man und fügt dann hinzu 2000 g Eisenchloridlösung (400 g wasserfreies Eisenchlorid in 1000 g Lösung enthaltend) und 200 g schwefelsaures Eisenoxyd (Ferrisulfat). Man rührt das Ganze, bis eine klare Lösung entstanden ist, und setzt die Weinsäure zu der Gelatinelösung, bevor man die Eisenchloridlösung hinzufügt, weil sonst die Gelatinelösung zu einem unlöslichen Klumpen gerinnen würde. Diese Mischung, frisch bereitet, erstarrt bei etwa 10 bis 12 Grad C zu einer gallertartigen Masse. Nach mehrtägigem Stehen verliert sie das Erstarrungsvermögen, so daß sie auch in der Kälte flüssig bleibt; in diesem Zustande ist sie gebrauchsfertig und, im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Monate haltbar. Man kann die Lösung bei jeder Temperatur gut auftragen, ohne daß sie dickflüssig wird und Streifen auf dem Papier verursacht. Auch löst sich die Schicht an den belichteten Stellen des weißen Grundes bei der Entwicklung schneller auf und gibt reinere Weißen, als wenn man mit einer frischen, noch erstarrenden Flüssigkeit arbeitet.

Die Schicht für Eisengallus-Papier muß dünn aufgetragen sein, so daß die Linien nach dem Entwickeln mit Gallussäure schwarz genug sind. Das frisch gestrichene Papier ist nach dem Trocknen noch löslich und „nicht reif“. Erst nach 8 Tagen ist die Schicht vollkommen unlöslich geworden und gibt beim Einlegen in Gallussäure-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lösung (1:100) kein Eisensalz mehr ab; durch zu frisches Papier würde das Gallussäurebad schwarz werden. Soll das Papier sofort verwendet werden, dann muß man mehr Eisensalz zusetzen und es wird dann empfindlicher. Es ist besser, das Papier 8 Tage lagern zu lassen und mit weniger Eisensalz zu präparieren. Ergibt sich dann bei einer Probe frisch bereiteten Papieres, daß die Striche der Zeichnung nicht genug dunkel kopieren, so verwerfe man es nicht, sondern prüfe es nach acht Tagen, bevor man eine neue Anfertigung mit mehr Eisensalz vornimmt. Gibt dagegen das Papier, gleich nach dem Auftragen belichtet und entwickelt, tiefschwarze Linien, so ist auf alle Fälle eine neue Anfertigung vorzunehmen und die Lösung mindestens um die Hälfte dünner aufzutragen, weil das Papier sonst unempfindlich wird.

H. Wandrowsky empfiehlt Oxalsäure an Stelle von Weinsäure und als schwärzebildendes Eisensalz — statt des Ferrisulfats — Ferriazetat (essigsaures Eisenoxyd). Die durch die Oxalsäure bedingte Herabsetzung der Haltbarkeit wird so ausgeglichen, daß durch Anwendung des Ferriazetats statt des Ferrisulfats die Haltbarkeit wieder gesteigert wird.

Die Präparationslösung wird nach Wandrowsky („Die Lichtpausverfahren", Berlin) folgendermaßen zubereitet: 500 g weiche Emulsionsgelatine wird in Wasser mehrere Stunden aufquellen lassen, dann in 5 Liter Wasser durch Erwärmen gelöst. In der Gelatinelösung werden 150 g Weinsäure und 350 g Oxalsäure gelöst und sodann 2400 ccm Eisenchloridlösung von 1,25 spezifischem Gewicht zugegeben. Sodann löst man 200 g Ferrisulfat in heißem Wasser und gibt soviel Ammoniak hinzu, bis in der überstehenden Flüssigkeit kein Niederschlag sich mehr bildet. Dieser Niederschlag von Eisenhydroxyd wird durch mehrmaliges Aufrühren, Absetzenlassen und Abgießen von Wasser gewaschen und so viel Essigsäure dazu gegeben, bis er sich gerade aufgelöst hat.

Kopieren und Entwickeln der Gallus-Eisen-Papiere.

Man kopiert unter der zu pausenden Zeichnung so lange, bis die schwarzen Linien der Zeichnung deutlich gelb auf dem ausgebleichten weißen Grunde sichtbar sind. (Das unveränderte Ferrisalz ist gelb, das im Lichte entstehende Ferrosalz aber fast farblos.)

Das stets mehr oder weniger schwache Bild wird durch Behandeln mit einer Lösung von Gallussäure sichtbar gemacht (entwickelt). Die Konzentration dieser Gallussäurelösung ist von geringem Einfluß auf das Resultat; es erscheint hierbei ein geringer Zusatz von Oxalsäure (zuerst von A. Fisch empfohlen, a. a. O.) günstig. Als Entwicklungsbad für gelatinehaltige Eisenpapiere kann ein Bad von 1 Liter Wasser, ½ bis 1 g Oxalsäure und 6 g Gallus-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

säure dienen, während Fisch für sein vereinfachtes Verfahren eine schwächere Lösung von 1 Liter Wasser, 3 g Gallussäure und 0,1 g Oxalsäure empfiehlt.

In dieser Entwicklungsflüssigkeit erscheint das Bild sofort mit schwarzer Farbe und hat binnen 3—5 Minuten seine höchste Kraft erreicht. Man kann die Kopien entweder ganz in dieses Bad untertauchen, oder nur mit der Bildfläche darauf schwimmen lassen: Ersteres wird in der Regel vorgenommen, letzteres schützt aber die weißen Bildstellen in ungünstigen Fällen besser vor allgemeiner toniger (bläuliche) Färbung des Papiergrundes. Empfehlenswert ist die Entwicklung mit einem in die Gallus-Oxalsäure-Lösung getauchten weichen Schwamme vorzunehmen. War die Belichtung zu kurz, so wird der Grund des Papieres tonig; bei langer Kopierdauer bleicht der Grundton ganz aus, die Linien werden nicht gedeckt, sie erscheinen grau; bei allzu langer Kopierdauer werden die Pausen kraftlos und die feinen Linien verschwinden.

Die entwickelte Kopie wird, sobald sie kräftig genug erschienen ist, schnell mit viel Wasser gewaschen, dann alle überflüssige Flüssigkeit mittels eines Schwammes von der Oberfläche entfernt, da überschüssige herablaufende Feuchtigkeit ein Auslaufen der schwarzen Linien über den Grund verursachen würde. Das Auslaufen der Linien erfolgt bei gummihaltiger Präparation leichter als bei gelatinehaltiger. Die Ferrosalze an den belichteten Stellen sollen vollständig entfernt werden, weil sie sonst an der Luft oxydieren und mit der vom Papier aufgesaugten Gallussäurelösung Tinte bilden und den Grund nachbläuen.

Entwicklungssubstanz auf der lichtempfindlichen Schicht.

Um die Verarbeitung des Gallus-Eisen-Papieres zu vereinfachen, ist man dazu übergegangen, auf das sensibilisierte Papier die Entwicklersubstanz, die Gallussäure, aufzutragen [1]).

Würde man die wässerige Lösung, wie solche zum Entwickeln benutzt wird, auf die Oberfläche auftragen oder der Präparationslösung die Gallussäure zusetzen, so würde eine allgemeine Tintenfärbung des Papieres eintreten. Wird jedoch gepulverte Gallussäure auf die getrocknete Oberfläche des Papieres aufgestäubt oder eingerieben, so entsteht erst beim Eintauchen in Wasser durch Lösen der Gallussäure die Tintenbildung. Das Einreiben der Gallussäure

1) Shawcroß und Thompson nach D. R. P. 33 452 bestrichen präpariertes Papier mit Gallus- oder Gerbsäure.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wird mittels besonders für diesen Zweck gebauten Einreibmaschinen vorgenommen. Die zur Verwendung kommende Gallussäure muß kristallwasserfrei sein; dies ist die übliche Handelsware nicht, die Gallussäure muß deshalb, bevor man sie zum Einreiben verwendet, entwässert werden; dies geschieht durch Trocknen bei 100° C bis zu konstantem Gewicht, 3 bis 5 Proz. Oxalsäure mit der Gallussäure gemischt erwies sich zur Erzielung eines reinen Grundes sehr vorteilhaft.

Um die Entwicklungsubstanz besser aufzunehmen und festzuhalten, wurde von Dr. Baseler angegeben, das Papier vor oder nach dem Auftragen der lichtempfindlichen Eisensalzschicht zu körnen. D.R.P. 150929 Januar 1903.

Das mit der Eisenlösung bestrichene Papier läßt man zwei bis drei Tage alt werden, bevor man es mit der Gallussäure einreibt. Das Einreiben der Gallussäure muß in einem abgeschlossenen Raume erfolgen, da durch die Verreiber der Maschine die Gallussäure zu sehr feinem Pulver verrieben wird und der sich entwickelnde Säurestaub für andere Arbeiten sehr schädlich ist.

Im Tätigkeitsberichte des Königl. Materialprüfungsamtes zu Berlin-Lichterfelde für 1911/12 ist vermerkt, daß beim Arbeiten mit Lichtpauspapier sich Belästigungen, wie Hustenreiz, Kratzen im Halse, schwarzer Auswurf, herausgestellt hatten. Die Untersuchung des Grundes dieser Übelstände ergab, daß die lichtempfindliche Schicht Eisensalz enthielt und obenauf eine Schicht von Tannin. Es haben offenbar die Tintenkopierverfahren oder Gallus-Eisenpapiere vorgelegen. Der schwarze Auswurf würde sich dann dadurch erklären, daß außer Tannin auch kleine Mengen Eisensalz aus dem Papier in die Luft dringen und bei Gegenwart von Feuchtigkeit gerbsaures Eisen (Tinte) gebildet wird.

Einreibmaschinen neuerer Bauart sind ringsherum luftdicht abgeschlossen und mit einer Absaugvorrichtung versehen. Es sei hier eine solche Maschine und die Arbeitsweise derselben wie folgend beschrieben:

Die Säure-Einreibmaschine (Abb. 23) ist mit Abrollungs- (1) und Aufrollungsvorrichtung (2) mit Längs- und Querverstellung eingerichtet sowie mit einem Streukasten (3) mit feinem Sieb und Schlagwerk versehen, unter denselben eine Riffelwalze und Bürstwalze. Zum Verreiben der aufgestreuten Gallussäure dienen diverse Flachwischer (4). Zur weiteren Verreibung des Pulvers sind noch einige hin- und hergehende Reibwalzen (5, 6) eingebaut. Vor der Aufrollung befindet sich noch eine Bürstenwalze. Ein Ventilator (7) saugt die abgestäubte Gallussäure aus dem unteren Raume und treibt den aufgewirbelten Säurestaub in einen Behälter. Die Seiten der Maschine sind ringsherum luftdicht verschlossen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Um die beim Einreiben wie beim Verarbeiten der gepulverten Papiere erwähnten Übelstände zu vermeiden, wurde versucht, die Gallussäure in gelöstem Zustande auf das präparierte Papier aufzutragen. Wässerige Lösungen der Gallussäure würden das Papier sofort schwärzen, auch alkoholische Lösungen färben die Schicht. Wenn jedoch eine alkoholische Gallussäurelösung mit Weinsäure, Oxalsäure oder Zitronensäure versetzt wird, tritt keine Färbung des Grundes ein. Die geeignete Gallussäurelösung muß erst ausprobiert werden, je nach der Art der zur Anwendung kommenden lichtempfindlichen Präparationslösung.

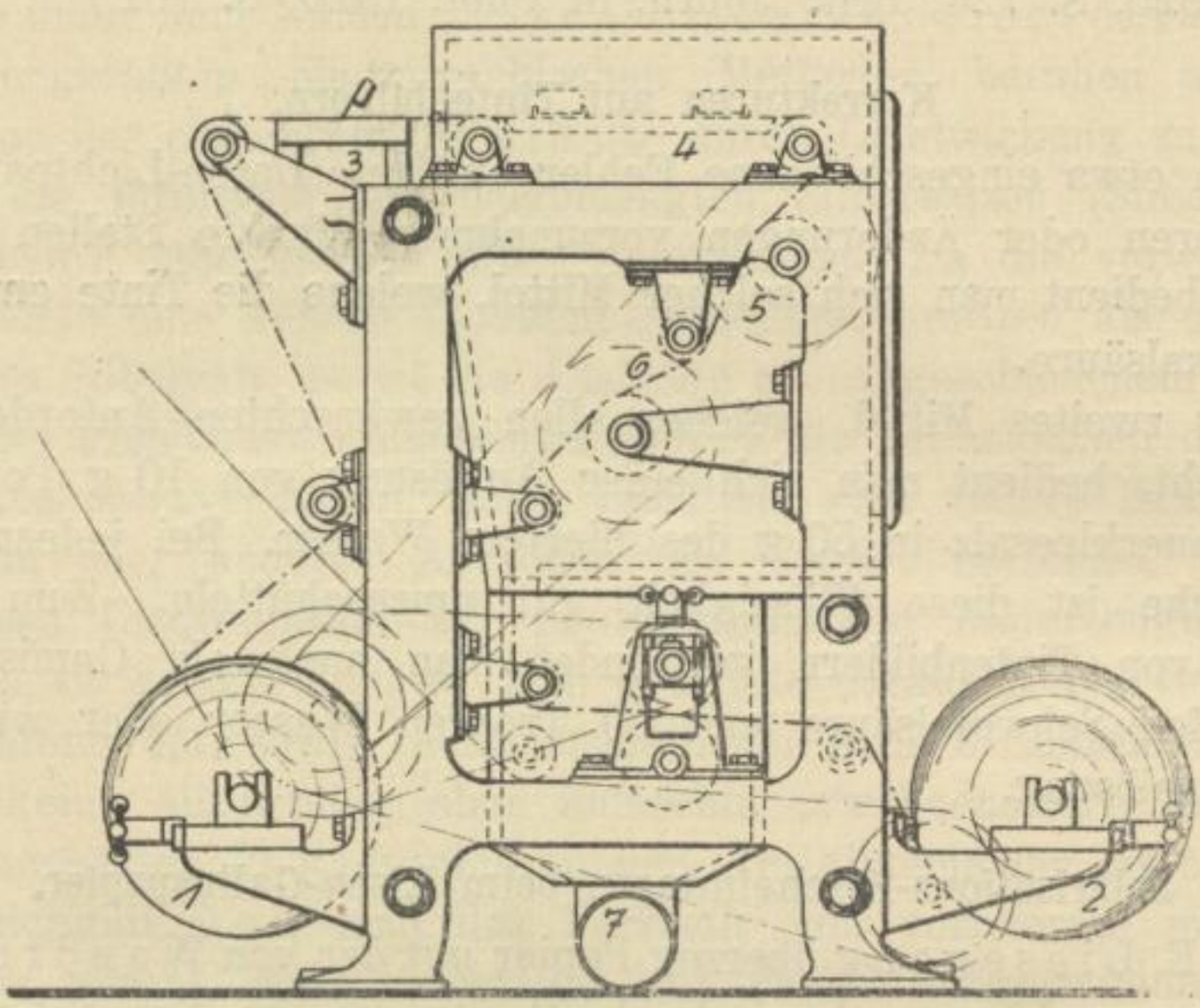


Abb. 23. Gallussäure-Einreibmaschine.

Empfohlen wird eine Lösung von
150 g Gallussäure,
75 g Weinsäure,
1000 ccm Alkohol.

Das Papier muß erst einige Tage nachtrocknen, die Schicht muß ausgereift sein, also kein freies Eisensalz abgeben. Streicht man ein präpariertes Papier mit obiger Lösung, trocknet, kopiert und entwickelt in reinem Wasser, so zeigt sich, ob die Zusammensetzung richtig war. Tritt keine genügende Schwärzung der Linien ein, so muß man mehr Gallussäure zusetzen, färbt sich der Grund, so erhöht man den Gehalt von Weinsäure. Derartig präparierte Papiere, wie solche mit Gallussäure eingeriebene, befinden sich

jetzt hauptsächlich im Handel. In der Praxis der Lichtpauserei ist der Tintenpausprozeß[1]) häufig verwendet.

Halden & Co. und J. W. Rumsey nahmen ein englisches Patent Nr. 237777 vom 11. November 1924 zur Herstellung von sogenanntem Eisengallus-Papier. Zuerst kommt eine Schicht von Bariumsulfat, dann eine Schicht gemischt mit Gelatine, nach dem Trocknen eine Lösung von Gelatine, Weinsäure, Ferrisulfat und Ferrichlorid. Auch Baumwollzeug usw. kann so präpariert werden. Gallussäurepulver wird entweder aufgestaubt oder in Form einer wässerigen Lösung zum Entwickeln verwendet. (Kodak Abst. Bull. 1925, S. 724; Brit. Journ. of Phot. 1925, S. 701.)

Korrekturen auf Tintenbildern.

Um etwa eingeschlichene Fehler auf den Tinten-Lichtpausen zu korrigieren oder Änderungen vorzunehmen (dunkle Stellen wegzuätzen), bedient man sich solcher Mittel, welche die Tinte entfernen, z. B. Oxalsäure.

Als zweites Mittel, welches allen gewünschten Anforderungen entspricht, bedient man sich einer Auflösung von 10 g Pottasche, 10 g Sauerkleesalz in 50 g destilliertem Wasser. Bei jedesmaligem Gebrauche ist diese Flüssigkeit gut umzuschütteln. Zum Korrigieren von Tintenbildern verwendet man auch ein Gemisch von 1 Tropfen Schwefelsäure und 50 Tropfen Wasser oder wässerige Oxalsäurelösung.

Solarisations-Erscheinungen beim Eisen-Galluspapier.

R. E. Liesegang überzog Papier mit der von Wandrowsky angegebenen Lösung, kopierte 1—2 Stunden im Sonnenlicht und entwickelte mit gesättigter Gallussäure-Lösung, welche 0,5 pro Mille Oxalsäure enthielt. Unter einem Papierskalenphotometer erscheint nur die mittelbelichtete Partie mit Maximalschwärzung („Ztschr. f. wiss. Phot." 1921, Bd. 21, S. 101).

---

1) Eder, Handbuch der Photogr. Band IV, 1926, 2. Teil. S. 446.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

NEUNTES KAPITEL.

KALLITYPIE UND EISEN-SILBER-LICHTPAUSPAPIER. — SEPIABLITZ-LICHTPAUSPAPIER.

Die unter dem Namen „Eisen-Silber-Kopierverfahren“ zusammengefaßten photographischen Methoden beruhen auf der Reduktion der organischen Ferrisalze durch Lichtwirkung zu Ferrosalzen, die ihrerseits aus beigemengten Silbersalzen (Silbernitrat, -zitrat usw.), metallisches Silber ausscheiden. Da die verwendeten Ferrioxalate eine höhere Lichtempfindlichkeit besitzen als das beigemengte Silbersalz, so ist die Ausbeute an ausgeschiedenem Silbermetall bei gegebener Lichtmenge größer als bei manchen direkten Silber-Auskopierverfahren. Auch resultiert eine andere Kraft oder Gradation oder anderes Aussehen des Eisen-Silberbildes, so daß man diese Lichtreaktion zur photographischen Bilderzeugung erfolgreich verwenden konnte. Man gründete darauf Kopierverfahren für Halbtonbilder, sowie Lichtpausmethoden nach Strichzeichnungen, welche keine allzugroße, aber immerhin erwähnenswerte Rolle in der angewandten Photographie spielen. Im allgemeinen ist es ziemlich gleichgültig, ob man das Ferrisalz von vornherein mit dem Silbersalz mischt, oder zuerst das auf Papier aufgetragene Ferrisalz sich im Lichte reduzieren läßt und erst durch nachfolgende Behandlung mit Silberoxydsalzen die Ausscheidung des metallischen Silbers bewirkt. Die praktische Durchführung führt zu zahlreichen Varianten in Färbung und Gradation derartiger Bilder, was hier näher beschrieben werden soll.

Bereits im Jahre 1844 benutzte Hunt und später 1857 Draper obiges Verhalten von mit Ferrioxalat präpariertem Papier zur Bildherstellung[1]), während Le Gray[2]) Gemenge von Ferriammoniumzitrat und Silbernitrat auf Papier zum gleichen Zweck verwendete.

Damals nannte man diese Verfahren „Argentotypie“. Das alte Argentotypverfahren tauchte im Jahre 1889 als „Kalli-

1) Eder, Handb. d. Photogr., IV. Teil, 2. Aufl. (1899), S. 204.
2) Ebenda.

typie“ von Nicol als Halbtonkopierverfahren wieder auf und wurde damals von der Birmingham Photogr. Comp. als „Nicol Kallityppapier“ durch mehrere Jahre in den Handel gebracht, Nicol nahm hierauf verschiedene Patente in England und das Verfahren erfuhr zahlreiche Varianten von verschiedenen Seiten, bis in die Gegenwart wieder empfohlen und ab und zu verwandt und bekam einen neuen Impuls durch die Einführung des Arndt und Troostschen Sepia-Blitz-Lichtpaus-Papieres im Jahre 1894.

Alle diese Arten von Eisen-Silber-Kopierverfahren können auf vier Grundformen zurückgeführt werden:

1. Das Papier wird mit einem organischen Ferrisalz präpariert, dann belichtet und dann das kaum sichtbare Eisenbild durch Übergießen mit einer Silbernitratlösung sichtbar gemacht.

2. Das Papier wird mit einem Gemisch von Ferrioxalat oder dergleichen und Silbernitrat bestrichen, auskopiert und mit einem Lösungsmittel des Ferrooxalates fixiert (Sepia-Blitz-Pauspapier).

3. Das Papier wird mit einem Gemisch von Ferrisalz und Silberoxydsalz präpariert, ankopiert (nicht auskopiert!), bis Schwärzen und Halbtöne (aber nicht die hohen Lichter) sichtbar sind und dann mit Lösungen von Kaliumoxalat, Phosphat usw. „entwickelt“, d. h. die reduzierende Kraft des Ferrosalzes gesteigert (Kallitypie, „Argo-Papier“, Tageslicht-Schnelldruckpapier).

4. Das Papier wird mit Ferrioxalat und Silbernitrat und einem großen Überschuß von Kaliumoxalat überzogen, ankopiert und das Bild kann dann mit reinem Wasser oder mit Wasserdampf sichtbar gemacht werden (Simili-Platindruck von E. Boivin, 1891).

Kallitypie.

Vorschriften zur Selbstherstellung von Kallityppapieren gab Mallmann im Jahre 1899 (s. Scolik, Phot. Rundschau 1899, S. 208); er ging von Ferrioxalatlösung aus. Er setzte der Ferrioxalatlösung (1 : 5) auf je 5 Teile 1 Teil Silbernitratlösung zu und entwickelte das exponierte Papier mit einem aus 100 ccm Kaliumoxalatlösung (16 : 100), 12 Tropfen Kaliumbichromatlösung (1 : 25) und 4 Tropfen Salpetersäure bestehenden Entwickler, worauf mit dreimal gewechseltem salpetersäurehaltigen Wasser gewaschen und mit reinem Wasser abgespült wurde. Vermehrung des Chromatzusatzes zum Entwickler hebt die Brillanz der Bilder. Namias (Bull. Assoc. Belge de Phot. 1903, S. 312) empfahl zur Herstellung von Kallitypiepapier eine Lösung von 20 g Ferrichlorid, 18 g Oxalsäure und 5 g Gelatine in 100 ccm Wasser. Das damit präparierte trockene Papier wird exponiert, das Bild mit zweiprozentiger ammoniakalischer Silbernitratlösung entwickelt und sodann mit achtprozentiger Oxalsäurelösung behandelt, welche das Entstehen reiner Weißen zur Folge hat. Eine weitere Vorschrift gab Thomson (Phot. Chronik 1905, S. 47); über Th. Del Fa-

b r o s Patent und andere Verfahren (s. S. 104); über J a r m a n s Diapositivverfahren (s. S. 109); derselbe verwendet zur Präparation des Rohpapieres (am besten eignet sich gut geleimtes Hadernpapier) eine aus Ferriammoniumzitrat (13), Ferrioxalat (8), Kaliumoxalat (8), Kupferchlorid (4), Oxalsäure (2,5), Gummiarabikum (6) und Wasser (250 g) bestehende Präparationslösung, mit der das Papier überstrichen und getrocknet wird, worauf man eine aus Silbernitrat (9,6), Oxalsäure (0,4), Zitronensäure (3,8) und Wasser (75 Teile) bestehende Lösung aufträgt. Das Bild wird durch Eintauchen in Wasser hervorgerufen, in Fixiernatronlösung (0,3—0,4 prozentig) fixiert, gewaschen usw.

V a n L o o benutzt eine aus Ferrioxalat (15), Oxalsäure (3), Silbernitrat (3) und Wasser (100 g) bestehende Lösung, welche auf geleimtes Papier aufgetragen wird. Er entwickelt mit einem aus 60 g Borax und 60 g Natriumtartrat, in 1000 ccm Wasser gelöst, bestehenden Entwickler und tont mit Platintonbädern.

M a r i o M i c h e l s erhielt ein Schweizer-Patent (109 722 vom 22. April 1924) auf folgende Präparationen: Die wässerige Lösung von Ferriammoniumzitrat, Silbernitrat und Weinsäure wird 6—8 Stunden auf 50—60 C° erhitzt, dann von dem zuweilen (wenn Ferrosalz zugegen war. E.) entstehenden geringen Niederschlag getrennt; für bestimmte Kopierzwecke kann der Lösung auch Kupfersulfat oder Uranylnitrat beigefügt werden.

Als photographisches Kopierverfahren wurde das Kallitypiepapier 1889 durch das Patent von Dr. N i c o l bekannt. N i c o l brachte Kallitypiepapier nicht nur mit gemischter Eisen-Silber-Präparation in den Handel, sondern auch mit reiner Ferrioxalatpräparation und nachfolgender Behandlung mit Silberlösung.

Das N i c o l sche Kallitypverfahren beruht auf dem Verhalten von Ferrioxalat im Lichte: Papier, mit einer Mischung von Ferrioxalat und Silbernitratlösung präpariert und nach dem Trocknen unter einem Negativ belichtet, ergibt ein schwach sichtbares Bild, welches aus Ferrooxalat und partiell reduziertem Silber besteht: Das Ferrooxalat wird mit einer geeigneten Lösung von Kaliumoxalat, Seignettesalz usw. in das kräftig reduzierende Doppelsalz übergeführt, das die Reduktion des Silbersalzes weiterführt und es entsteht ein Bild aus metallischem Silber (Zitrate, Tartrate).

Zur Herstellung des Kallityppapiers werden in erster Linie Ferrioxalat bzw. dessen Doppelsalze und Silbernitrat verwendet. Die bei den meisten Vorschriften enthaltene freie Oxalsäure hat wohl den Zweck, die Fällung von Silberoxalat zu verhindern, während Zusätze von Kupferchlorid, Ferrichlorid usw. als Katalysatoren beschleunigend wirken dürften. Ähnlich wie Ferrioxalat und seine Doppelsalze wirken Ferrizitrate oder Tartrate. Als Entwickler dient bei den eigentlichen Kallitypiepapieren analog wie beim Platinprozeß eine Lösung von Kaliumoxalat bzw. Natriumzitrat, Borozitrat oder

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

-phosphat. Das Bild ist in den meisten Fällen braun oder braunschwarz bis purpurfarben; es gelingt selten, ein reines Schwarz zu erzielen.

Als Fixiermittel wird meistens verdünntes Ammoniak benutzt, bei dem Sepia-Blitzpauspapier aber verdünnte Fixiernatronlösung.

Das Kallitypieverfahren ist ein sehr einfacher Prozeß, es lassen sich hübsche stumpf-matte Kopien herstellen, welche je nach Art der Zusammenstellung der Präparationslösung — wie der Entwicklerlösungen — Farbtöne von Sepia zu Braun-Braunschwarz und Schwarz ergeben.

Kallitypien können im Goldfixierbad oder Platinbad getont werden.

Wahl und Vorpräparation des Rohpapieres für Kallitypie.

Gut geleimtes Zeichenpapier oder photographische Rohpapiere sind im allgemeinen geeignet: Für besondere Bildeffekte werden Whatman- oder Japanpapiere oder Aquarellpapiere häufig angewendet. Bei diesen Papieren ist, um ein zu tiefes Einsinken der Sensibilisierungslösung zu verhindern, eine Vorpräparation der Papiere (wie auch bei anderen weichen Papieren) vorzunehmen.

Vorpräparation mit Gelatinelösung: 5 g Gelatine werden in 500 ccm aufquellen gelassen, im Wasserbad erwärmt und nach erfolgter Lösung 2 g Kalialaun hinzugefügt.

Eine sehr geeignete Vorpräparation für obengenannte Papiere ist eine Albumin-Stärkepräparation[1]): Eiweiß von 2 Eiern wird zu Schaum geschlagen, 3 Tropfen Essigsäure zugesetzt und 24 Stunden stehen gelassen: 60 g Arrowroot wird mit kaltem Wasser zu einem gleichmäßigen Brei angerührt, bis auf 750 ccm Wasser verdünnt und einige Minuten gekocht, wenn die Lösung kalt geworden, setzt man die Albuminlösung zu.

Die Präparationslösung wird mittels eines breiten weichen Pinsels mit raschen gleichmäßigen Strichen aufgetragen und mit einem sog. Vertreiberpinsel verteilt. Es dürfen keine Pinselstriche sichtbar bleiben, da sonst auf der Kopie zufolge der dünnen Bildschicht die Striche bemerkbar sind. In den meisten Fällen wird es angebracht sein, nach dem Trocknen des ersten Strichs eine zweite Präparation vorzunehmen.

---

1) J. Thomson. The Photo Miniature. Nr. 185. 1922.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Präparation mit Eisen- und Silbersalzen.

Zum Präparieren kann man so verfahren, daß man 1. eine zweifache Sensibilisierung vornimmt: Gut geleimtes Zeichenpapier wird mit einer 12proz. etwas zitronensäurehaltigen Silberlösung präpariert, getrocknet, und dann mit einer 10proz. Normalferrioxalatlösung (wie für Platindruck) nochmals die zweite Sensibilisierung vorgenommen, oder 2. durch Mischen von zwei bis drei Teilen Silbernitrat (in etwas Wasser gelöst) mit 100 Teilen einer 15proz. Lösung von Ferrioxalat[1]) oder 3. mit 100 Teilen Wasser, 10 Teilen Ferrizitrat, 3 Teilen Oxalsäure, 3 Teilen Silbernitrat, oder 4. mit 100 Teilen Wasser, 15 Teilen Ferrioxalat, 3 Teilen Kaliumoxalat und 3 Teilen Silbernitrat. Das präparierte Papier wird möglichst rasch getrocknet. Kopiert wird, bis die Halbtöne des Bildes in zartem bräunlichen Ton sichtbar sind; — die Kopien kommen sofort in Wasser oder werden besser sofort entwickelt, da sonst der Kopierprozeß weiter fortschreitet. Es seien hier die Entwickler-Vorschriften von W. K. Burton[2]), die wegen ihrer Einfachheit immer wieder empfehlenswert sind, angegeben:

Nach ausreichender Exposition wird das Bild in folgenden Lösungen entwickelt:

Für schwarze Töne:

Borax	3	g,
Wasser	30	g,
Rochellesalz	2	g,
einprozentige Kaliumbichromatlösung	3	ccm.

Für Purpurtöne:

Borax	0,8	g,
Wasser	30	g,
Rochellesalz	3	g,
Bichromatlösung	3	ccm.

Für Sepiatöne:

Rochellesalz	1,5	g,
Wasser	30	g,
Bichromatlösung	1,5	ccm.

Für Kastanienbraun:

Rochellesalz	3	g,
Wasser	30	g,
wolframsaures Natron	1,5	g.

Zu bemerken ist, daß auf die resultierende Farbe auch die vorliegende Qualität des Papieres einen großen Einfluß hat.

Nach einer Vorschrift im Brit. Jour. Alman. 1924, S. 446 ist die Sensibilisierungslösung: 28 ccm einer 20proz. Lösung frischem Ferrioxalat, 14 ccm Kaliumferrioxalat-Lösung (1:16), 2 ccm Am-

---

1) Ferrioxalat wird geprüft mit Ferrizyankalium, darf keine blaue Lösung geben, sonst Ferrosalz; wenn gelöst 1 : 10, Lösung darf nicht trübe werden, sonst basisches Ferrioxalat.

2) „Phot. Mitt." 1906, S. 358. Eders Jahrbuch 1907. S. 501.

moniumoxalat-Lösung, 16 g Oxalsäure[1]), 9 ccm Ammoniak und 110 ccm Wasser (die Lösung soll nicht alkalisch reagieren), 4 Tropfen Kaliumbichromat-Lösung (1:16), 2,3 g Silbernitrat.

Es soll unter einem gut graduierten kräftigen Negativ kopiert werden, bis das Bild halb sichtbar ist. Die Färbung hängt von der Entwicklung ab. Die hier angegebenen Entwickler sind analog den Vorschriften von W. K. Burton, die bereits oben erwähnt wurden. Zur Erzielung schwarzer Töne wird noch ein andrer Entwickler angegeben, bestehend aus einer Lösung von 150 g Natriumazetat in 1000 ccm Wasser, und nachheriges Baden in einer 15proz. Kaliumoxalat-Lösung vor dem Fixieren.

Das Fixierbad besteht aus 200 g Fixiernatron, 15 bis 20 ccm Ammoniak und 1000 ccm Wasser, worin die Kallitypien 10 Minuten lang bleiben.

Auf ein Verfahren auf photographisches Eisenoxalatsilberpapier mittels Ferrioxalat, Oxalsäure, Silbernitrat und einem Oxydationsmittel, welches letzteres aus einer Kaliumpermanganatlösung besteht, erhielt T. Del Fabro ein Patent (D.R.P. Nr. 250814, 1912). Nach diesem Patent wird eine Lösung hergestellt von 36 g Ferrioxalat und 5 g Oxalsäure in 100 ccm Wasser gelöst (am besten die käufliche Ferrioxalat-Lösung für Platinotypie); dieser Lösung werden so viel einer zehnprozentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, als genügt, um das Ferrosalz, welches im käuflichen Eisenoxalat enthalten ist, in Ferrisalz zu verwandeln. Diese Lösung wird gemischt im Verhältnis von sieben Volumen zu drei Volumen einer Lösung von 16 g Silbernitrat in 100 ccm destilliertem Wasser. Die Kopien werden in bekannter Weise in Wasser entwickelt. Zur Erzielung einer schönen schwarzen Farbe wird eine schwachsaure Kaliumoxalatlösung verwendet. Will man Sepiatöne erhalten, so taucht man die Kopie in Oxalsäurelösung. Fixiert wird in schwach bisulfithaltiger Hyposulfitlösung drei bis vier Minuten.

Der Übelstand, daß die mit Kallityppapier hergestellten Drucke, die im Entwickler so brillant aussehen, unansehnlich flau und flach auftrocknen[2]), veranlaßten R. Jacoby[3]), von der Erkenntnis aus-

---

1) Für weiche Negative ist in die Präparationslösung nur die Hälfte Oxalsäure zu nehmen — und von Bichromat 30—50% mehr.

2) Setzt man der Sensibilisierungslösung einige Tropfen einer Kaliumbichromatlösung 1—10 zu, so fallen die Kopien zwar härter, aber nach dem Trocknen nicht kraftvoller aus.

3) R. Jacoby, Photogr. Korresp. 1918. S. 318.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gehend, daß die Art des Silbersalzes von Einfluß auf die Qualität des Bildes sein könnte, Versuche in dieser Richtung zu machen, und er fand, daß Kallityppapier mit Silbersulfat — kraftvolle — beim Auftrocknen nicht zurückgehende Kopien ergibt — allerdings war eine zweifache Sensibilisierung nötig. (Ähnlich wie die mit Ferrioxalatdoppelsalzen hergestellte.) Jacoby arbeitete wie folgt:

Sensibilisiert wurde mit einer Lösung von 2 g Silbernitrat und 1,5 g Zitronensäure in 14 ccm destilliertem Wasser, darauf getrocknet und nachgestrichen mit 8 ccm Normalferrioxalatlösung (nach A. Hübl) und 8 ccm Kaliumsulfatlösung 1 : 8. Hierauf wurde abermals getrocknet; das Papier ist in Chlorkalziumbüchse aufzubewahren.

Ersetzt man in vorstehender Vorschrift die Ferrioxalatlösung durch eine 40proz. Ferrizitratlösung, so resultiert an Stelle des warmbraunen Tones ein durchaus brauchbares Sepia.

Wenn man statt der 8 ccm Ferrioxalatlösung 8 ccm einer grünen Ferriammoniumzitratlösung von 40 Proz. anwendet, so erhält man einen sehr feinen rötlichbraunen Ton mit Stich ins Gelb, während das Ferrioxalatpapier mehr Rötlichbraun mit Stich ins Violette gibt.

Man kopiert, bis die Mitteltöne deutlich erkennbar sind. Reichlich belichtete Blätter können durch Andämpfen mit heißem Dampf hervorgerufen werden; die Nuance fällt dann aber schwärzlicher und wenig befriedigend aus.

Als Entwicklungssubstanzen wurden versucht Kaliumoxalat, Kaliumsulfat, Borax, einbasisches und dreibasisches Ammoniumphosphat, Natriumazetat. Man erhält bald härter, bald weicher arbeitende Entwickler und Töne, die zwischen Rötlichgelb und Braun liegen; besonders bemerkenswerte Tonunterschiede zeigen sich jedoch nicht. Am vorteilhaftesten ruft man mit einem Bade von folgender Zusammensetzung hervor:

1 Liter Wasser, 125 g Kaliumoxalat, 30 g einbasisch phosphorsaures Ammonium ($NH_4 \cdot H_2PO_4$) + einige Tropfen Kaliumbichromatlösung 1:25.

Die entwickelten Drucke passieren 5 bis 6 Wasserbäder. Man kann den ersten 2 oder 3 Bädern auch etwas Essigsäure zusetzen. Dann schreitet man entweder sofort zum Fixieren in Fixiernatronlösung 1:20, wodurch der warmbraune Endton entsteht oder man tont zuerst. Da die Goldbäder zu bläuliche Nuancen liefern, ist das Platinieren der Kopien zu bevorzugen. Zu empfehlen ist ein Platinbad von: 1½ Liter Wasser, 1 g Kaliumplatinchlorür, 10 g Kochsalz, 45 Tropfen verdünnte Salpetersäure.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Wenn auch die gemischte Eisen-Silber-Präparation zufolge deren einfacherer Handhabung mehr bevorzugt wird, so lassen sich doch mit den mit reinem Ferrisalz präparierten Papieren und nachfolgender Behandlung mit Silbersalzlösung immerhin wieder andere Bildeffekte erzielen, hauptsächlich in bezug auf die Nachbehandlung mit Gold- und Platinbädern.

Namias[1]) empfiehlt zur Herstellung von Kallityppapier eine Lösung von:

Kristallisiertes Eisenchlorid[2])	20 g
Oxalsäure	10 g
destilliertes Wasser	100 g
Hartgelatine	5 g.

1) Mitteilung in der Sitzung der Union internationale de Photographie am 3. August 1903 zu Lausanne. Eders Jahrb. 1904. S. 146.

2) s. Seite 6; Eder, Photochemische Zersetzung der Lösungen von Eisenverbindungen.

Am Licht wird das Eisenchlorid rasch durch die Oxalsäure zu Eisenchlorür reduziert, welches mit dem Überschuß von Oxalsäure Ferrooxalat liefert.

Die Reaktionen erklären sich durch folgende Gleichungen:

$$Fe_2Cl_6 + C_2O_4H_2 = 2\,FeCl_2 + 2\,CO_2 + 2\,HCl$$

Eisenchlorid Oxasäure Eisenchlorür Kohlensäure Chlorwasserstoffsäure

$$FeCl_2 + C_2O_4H_2 = FeC_2O_4 + 2\,HCl$$

Ferrooxalat

Man hat daher an den vom Licht getroffenen Punkten zuletzt Ferrooxalat, welches ein vorzüglich reduzierender Körper ist. Die Reduktionskraft dieses Stoffes wird ausgenutzt, indem man das exponierte Papier in eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat bringt, in welcher sofort das Silber reduziert wird.

Argo-Papier von Richard Jacoby in Berlin ist ein 1927 in den Handel gebrachtes „Tageslicht-Schnelldruckpapier", das nur wenige Minuten Kopierzeit (bis zum Erscheinen der Tief- und Mitteltöne) benötigt und dann entwickelt wird. Es wird auf etwas genarbtem Papier hergestellt, um die Bilder sammetartiger erscheinen zu lassen. Die Behandlung ist einfach (Jacoby, Atelier d. Photogr. 1927, S. 112).

Wasser	1 Liter,
neutrales Kaliumoxalat	125 g,
einbasisch phosphorsaures Ammon	30 g,
Kaliumbichromatlösung 1 : 50 (zur Erhöhung der Bilderbrillanz).	20—40 Tropfen.

Nach dem Entwickeln spült man kurz ab und klärt je 5 Minuten lang in drei Bädern von 1 proz. verdünnter Schwefelsäure, wäscht gut mit Wasser und fixiert 10 Min. lang in Fixiernatronlösung (1 : 10) und wäscht wieder.

Argobilder haben einen sehr schönen Rötel- oder Braunton, der den verwöhntesten Geschmack befriedigt. Wer neutralere Nuancen wünscht, vermag auch diese durch Nachtonen in einem Platin- oder Goldrhodanürbade zu erhalten. Interessant ist,

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Lösung wird mittels eines Pinsels auf ein Papier geeigneter Qualität aufgetragen.

Das Papier ist ziemlich lichtempfindlich; im vollen Sonnenlicht genügen im allgemeinen 3 Minuten für ein transparentes Negativ. Das Bild zeigt sich klar auf dem gelben Hintergrund des Papieres, jedoch gehört etwas Übung dazu, um den Kopierprozeß in ziemlich sicherer Weise zu kontrollieren. Diese Schwierigkeit zu vermindern, wurde der Sensibilisierungsflüssigkeit eine kleine Menge einer Lösung von Berlinerblau (Ferriferrozyanid) in Oxalsäure zugesetzt. Man hat so eine bläuliche Farbe, welche am Licht weiß wird infolge der Veränderung des Ferriferrozyanids in Ferroferrozyanid, und diese Entfärbung gestattet, die Entstehung des Bildes am Lichte weit sorgfältiger zu kontrollieren. Nach dem Kopieren muß das Papier sofort entwickelt werden. Die Entwicklung geschieht durch Eintauchen in eine Lösung von 2 Proz. Silbernitrat mit Ammoniakzusatz bis zur Wiederauflösung des Niederschlages. Das Bild erscheint nahezu sofort in dieser Flüssigkeit; nach zwei bis drei Minuten nimmt man den Abzug heraus und wässert ihn. Das Bild zeigt sich tiefschwarz auf gelbem Grunde. Dieser gelbe Grund wird durch das Eisenoxyd gebildet, welches durch die Wirkung des Ammoniaks auf die lichtempfindliche Präparation entsteht. Nach kurzem Waschen muß man das Eisenoxyd entfernen, was sehr leicht mittels einer 4 bis 5proz. Lösung von Oxalsäure geschieht. Der Grund wird vollständig weiß; man muß darauf mindestens zehn Minuten waschen, um die Säure zu entfernen. Darauf ist das Papier in einer 5 bis 10proz. Lösung von Natriumhyposulfit zu fixieren. Statt in Natriumhyposulfit allein zu fixieren, kann man in Hyposulfit mit Zusatz einer gesättigten Lösung von Bleiazetat fixieren, bis der weiße Niederschlag, welcher sich bildet, sich wieder auflöst. Auf diese Weise erhält man dunklere Töne als mit Hyposulfit allein, oder man kann auch das Fixierbad von Natriumhyposulfit mit einem Zusatz von 25 ccm einer einprozentigen Goldchlorürlösung versehen und erhält so stark schwarzviolette Töne. Mit Platin tonen kann man durch Zusatz von Platinsalz in das Oxalsäurebad, welches man zum Entfernen des Eisenoxyds gebraucht. Merkwürdig ist es, daß man schöne, ganz schwarze Platintöne nicht nur erhält, wenn man das Platinchlorür (Kaliumplatinchlorür) benutzt, sondern auch bei Anwendung von Platinchlorid.

---

daß man zu tiefe Argodrucke leicht abzuschwächen vermag, indem man sie durch eine ganz dünne Lösung von übermangansaurem Kali zieht, etwa 1 Liter Wasser und 2 ccm Kaliumpermanganatlösung 1 : 100.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Man setzt ein Gramm Kaliumplatinchlorür oder Platinchlorid auf ein Liter der Lösung von Oxalsäure zu. Auf diese Weise erhält man sehr schöne Platintöne, die noch verschönert werden können, indem man das Fixieren in dem mit Goldchlorür versehenen Fixierbade vornimmt. Das Platinchlorür ist dem Platinchlorid vorzuziehen, da es das Bild weniger angreift. Es sei noch bemerkt, daß bei diesem Papier das Silber sich leicht durch Gold oder Platin ersetzen läßt. Dieses Verfahren ist auch auf Gewebe aus Leinen und Baumwolle anwendbar.

Kombinierte Silber-Platinpapiere.

Kombiniertes Kallityp-Platinpapier brachte Prof. Bank in Graz zur Anwendung (Eders Jahrb. f. Phot. 1896. S. 525). Er präparierte phot. Rohpapier mit 20 g Ammoniumferrizitrat, 5 ccm Kaliumplatinchlorürlösung (1:50) und 100 ccm Wasser. Nach dem Trocknen wird belichtet und mit folgendem Gemisch entwickelt: 250 ccm Wasser, 1 g Silbernitrat, 1 g Zitronensäure, $2^1/_2$ g zitronensaures Eisenoxydammoniak, $^1/_2$ g Oxalsäure und 10 Tropfen einer 4proz. Lösung von Kaliumbichromat. Sobald das Bild kräftig entwickelt ist, wird dreimal in Wasser gewaschen und in einer Lösung von 200 ccm Wasser, 4 g zitronensaurem Natron und 4 ccm Ammoniak fixiert. Man kann in saurem Platinbade tonen.

James Thomson[1]) arbeitete ein kombiniertes Kallityp-Platinpapier nach folgender Methode aus: Er präparierte geeignetes Papier mit folgender Sensibilisierungslösung:

Wasser	100	ccm
Ferriammoniumferrizitrat	8	g
Ferrioxalat	3	g
Kaliumoxalat	3	g
Oxalsäure	0,5	g
Jodkalium	0,5	g
Gummiarabikum	2	g
Platinlösung[2])	10	Tropfen
Kaliumbichromatlösung (1:300)	2	Tropfen.

Nach dem Kopieren wird mit folgender Lösung entwickelt: Wasser 300 ccm, Silbernitrat 30 g, Zitronensäure 10 g, Oxalsäure 4 g. Der Entwickler wird mit der 7—10fachen Menge Wasser verdünnt, je nach dem verlangten Toneffekt kann noch weitere Ver-

1) The Photo Miniature Nr. 185. 1922.

2) Kaliumplatinchlorür 1 g in 100 ccm Wasser und 8 g Phosphorsäure.

dünnung des Entwicklers erfolgen. Je mehr Oxalsäure im Entwickler, um so mehr schwarze Töne werden erhalten und um so steiler wird die Gradation. Um die Entwicklung besser zu überwachen, ist es angebracht, daß die Entwicklerlösung einige Tropfen Bichromatlösung enthält. Das Bild erscheint sofort, zur besseren Durchentwicklung läßt man es einige Sekunden länger im Entwickler. Fixiert wird in einer Natriumsulfitlösung 1:300. Bei Überexposition kann man ein stärker angesetztes Fixierbad, dem man eine kleine Menge Kochsalz zugesetzt hat, und die Kopie längere Zeit darin liegen läßt, mit Vorteil benutzen.

Quecksilberchlorid[1]) gibt mit Ferriammoniumzitrat oder -Tartrat-Entwicklung blauschwarze Bilder. Nach Thomson[2]) präpariert man geeignetes Papier mit einem Gemisch von 960 Teilen Wasser, 32 Teilen Ammoniumferrizitrat, 40 Teilen Ferrioxalat, 40 Teilen Kaliumoxalat, 8 Teilen Oxalsäure, 8 Teilen Quecksilberchlorid und 20 Teilen Gummiarabikum.

Nach 12 Stunden ist die Lösung fertig[3]); auf Papier aufgetragen und in der Wärme rasch getrocknet. Als Sensibilisierungsbad dient: 960 Teile Wasser, 100 Teile Silbernitrat, 70 Teile Zitronensäure, 20 Teile Weinsäure. Die filtrierte Lösung wird auf das gesalzene Papier ausgebreitet und getrocknet. Dieses Papier kopiert mit rötlicher Farbe. Die Kopien werden zunächst gewässert, dann in einem verdünntem Fixierbad, dem etwas Kochsalz zugesetzt ist (2800 Teile Wasser, 12 Teile Fixiernatron, 36 Teile Kochsalz), fixiert.

Kallitypie-Diapositive.

Jarman lenkte 1914 die Aufmerksamkeit auf die leichte Möglichkeit, Diapositive mittels der Kallitypie herzustellen („The Camera“ Juli 1914). Bei seinem Verfahren wird eine Präparationslösung aus Wasser (120), Gelatine (2), Silbernitrat (2,6), Weinsäure (2,6) und Ammoniumferrizitrat (13 g) verwendet. Man entwickelt das schwache Bild, das beim Kopieren unter einem Negativ erhalten wird, mit einem aus 300 ccm Wasser, 42 g Kaliumoxalat und 1,8 g Natriumphosphat bestehenden Entwickler und fixiert in einem aus 14 g Fixiernatron, 14 g Natriumsulfit und 777 ccm Wasser bestehenden Bade, worauf gewaschen und getrocknet wird.

---

1) Hammond. Phot. Rundschau 1912. S. 252.
2) „Photography“ 1907. S. 309. Eders Jahrbuch 1908. S. 532.
3) Reifung der Lösung zur höheren Lichtempfindlichkeit.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ein anderer Weg ist der folgende:

Mit einer warmen zehnprozentigen Gelatinelösung[1]) wird eine gut gereinigte Glasplatte überzogen; nach dem Trocknen badet man die Platte in folgender Lösung einige Minuten.

A. Wasser 100 ccm, Ferrioxalat 25 g, oxalsaures Kali 5 g. B. Silbernitrat 6 g in 25 ccm Wasser gelöst. Man mischt Lösung B zu Lösung A und filtriert. Die präparierte Platte soll möglichst schnell trocknen. Belichtet wird unter einem Negativ, daß nur die feinsten Umrisse sichtbar sind, die Halbtöne dürfen nicht auskopiert sein. Entwickelt wird mit folgender Lösung: Wasser 600 ccm, Borax 30 g, Seignettesalz 40 g. Auf je 100 ccm Entwickler gibt man 2 ccm 2proz. Kaliumbichromatlösung.

Mit diesem Entwickler werden warmschwarze Töne erzielt; wenn weniger Borax im Entwickler, erhält man mehr braune Töne. Es ist angebracht, immer mit zwei verschiedenen Entwicklerlösungen zu arbeiten; in Schale 1 hat man Entwickler mit Zusatz von 2 ccm Kaliumbichromatlösung, in Schale 2 Entwickler, dem nur 2 bis 3 Tropfen Bichromatlösung zugegeben werden.

Wenn die Halbtöne in Entwickler 1 nicht genügend hervorkommen und die Kopie zuviel Kontrast zeigt, so entwickelt man in Entwicklerlösung 2 weiter, in der die Halbtöne gut herauskommen. Fixiert wird in einer Natriumthiosulfatlösung 1:300.

Wenn auch die Kallitypie im Vergleich zu anderen photographischen Kopierverfahren bei einfacher und sicherer Ausübung im Präparieren und Fertigstellung viele Variationen in Farbtönen und je nach Verwendung der Papierarten entsprechende Effekte gibt, hat das Verfahren doch nicht eine große Verbreitung gefunden, während das auf dem Kallitypieprozeß beruhende sogenannte „Sepia"-Blitz-Lichtpaus-Verfahren ein großer Handelsartikel wurde.

II. Sepia-Blitz-Lichtpaus-Verfahren.

Mischt man Ferrizitrat oder ähnliche lichtempfindliche Ferrisalze mit Silbernitrat (nach dem Prinzip der Argentotypie oder Kallitypie), so erhält man bei geeigneten Mischungsverhältnissen Lichtpauspapier, welches 4- bis 5mal lichtempfindlicher als gewöhnliches Zyanotyppapier (s. S. 34) ist.

---

1) Man kann auch so verfahren, daß man 6 g Gelatine in 50 ccm Wasser warm löst, die Salze in 150 ccm Wasser löst, dann mischt, die Silberlösung zugibt und die gereinigten Glasplatten mit dieser Mischung präpariert.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Im Lichte wird das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert und dieses schlägt in sekundärer Reaktion metallisches Silber nieder; nebenbei läuft ein schwächerer direkt photographischer Schwärzungsprozeß der Silberoxydsalze.

Man kann diese Eisen-Silber-Kopierpapiere in Form von Auskopier-Papieren verarbeiten und für rasch kopierende Lichtpauszwecke verwenden, die man als Sepia-Blitz-Lichtpauspapiere bezeichnet.

Diese enthalten, ebenso wie die Kallityppapiere organische Ferrisalze in Mischung mit Silberoxydsalzen. Es unterscheidet sich aber das Kallitypverfahren von dem Sepia-Blitz-Lichtpausverfahren dadurch, daß man bei jenem die Papiere nur ankopiert und mit sog. Entwicklungsverfahren fertig macht, während das Blitz-Lichtpausverfahren auskopiert und ohne Entwicklungsprozesse fertig gemacht wird. Für Halbtonbilder zieht man das Kallitypverfahren vor, für Lichtpauszwecke in Strichmanier das Sepia-Blitz-Lichtpausverfahren. Die Präparation der Kopierpapiere ist in beiden Fällen etwas verschieden.

Arndt & Troost in Frankfurt a. M. brachten seit 1894 ein auf diesen Grundlagen beruhendes braun kopierendes Lichtpauspapier unter dem Namen „Sepia-Blitz-Lichtpauspapier“ in den Handel und erhielten darauf ein Patent (Eders Jahrbuch f. Phot. 1896, S. 525; 1897, S. 551; 1898, S. 450). In der Patentschrift wird ein Gemisch von Ammoniumferrizitrat, Silbernitrat, Weinsäure und Gelatine als gut geeignet angegeben. Die Menge und Art des Eisensalzes bestimmen die Tiefe des Tones. Man löst nach Arndt & Troosts Patentbeschreibung in 1000 Teilen Wasser 80 bis 100 Teile Ammoniumferrizitrat, 12 bis 20 g Silberzitrat, 15 bis 20 Teile Weinsäure (oder Zitronensäure), und 10 bis 15 Teile Gelatine. Damit wird das Papier überzogen und getrocknet; es hält sich mehrere Monate lang. Im Lichte werden die Bildstellen dunkelgelblich, beim Waschen mit Wasser tiefbraun. Das Fixieren geschieht mit Wasser; sicherer ist es, schließlich noch ein verdünntes Fixiernatronbad (1:50) anzuwenden, wobei auch der Farbton dunkler wird. Wahrscheinlich findet teils direkte Bräunung des des Eisensalzes im Lichte, insbesondere aber sekundäre Reduktion des Silbersalzes zu Metall statt; jedenfalls ist im fertigen Bilde metallisches Silber der Hauptbestandteil der Bildsubstanz.

Nach Untersuchungen von Dr. B. Larus (Phot. Wochenbl. 1898, S. 305) stellt man folgende Lösungen her:

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

A. 35 g grünes Ammoniumferrizitrat, 4 g Weinsäure und 200 ccm Wasser.
B. 6 g Gelatine gelöst in 100 ccm Wasser.
C. 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser.

Die Präparate sollen frei von Chloriden sein. Man mischt A und B bei 35 bis 40 Grad C und fügt allmählich unter Umrühren die Silberlösung C hinzu. Die Lösung wird während der Verwendung lauwarm gehalten und auf Papier (oder Postkarten usw.) aufgetragen und getrocknet. Während des Kopierens wird die Farbe bräunlich, jedoch ist die Intensität des erscheinenden Bildes im hohen Grade vom Feuchtigkeitsgehalte der empfindlichen Schicht abhängig. Durch Eintauchen in reines Wasser wird die Kopie deutlich sichtbar; man fixiert durch Waschen mit Wasser und behandelt in Fixiernatronlösung (1:50), worin die Farbe schön dunkelbraun wird.

Das Sepia-Papier ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen von R. Namias gewesen, über welche im „Progresso Fotografico“ Nr. 2 und 3, 1900 berichtet wurde. Über die Herstellung eines sehr lichtempfindlichen Lichtpauspapieres mit Ammoniumferrizitrat und Silbernitrat berichtet Namias in „Photography“ 1901, S. 716.

Es werden 20 g grünes Ammoniumferrizitrat, 5 g Zitronensäure, 50 ccm destilliertes Wasser gemischt mit 5 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser und dieses Gemisch auf das Gesamtvolumen von 100 ccm gebracht. Damit wird Papier überzogen. Man kopiert, wäscht, badet für zwei Minuten in fünfprozentiger Fixiernatronlösung (stärkere Bäder oder längere Einwirkung zerstören die Kraft der Kopien) und wäscht wieder. Als Fixierbad kann ebenso gut auch Natriumsulfit dienen. Der Farbton der Sepialichtpausen wird dunkler, wenn man Ferrioxalat beimengt. Namias empfiehlt ein Gemisch von

A.	Grünes Ammoniumferrizitrat	15 g
	Trockenes Ferrioxalat	10 g
	Wasser	50 ccm.
B.	Silbernitrat	5 g
	Wasser	20 ccm.

Die Lösung A wird gelinde erwärmt, dann B zugesetzt und schließlich auf das gesamte Volumen von 100 ccm gebracht. Diese Art von Papier hält sich aber nur wenige Tage.

Die fabrikmäßige Herstellung des Sepia-Papieres erfolgt unter gleichen Verhältnissen wie beim Zyanotyp- oder Gallus-eisen-Papier auf der (S. 48) beschriebenen Maschine. Eine geeignete Vorschrift wird folgendermaßen hergestellt:

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

A.	Gelatine	40 g
	Wasser	400 bis 500 ccm
	Weinsäure (oder Zitronensäure)	32 g
	Grünes Ammoniumferrizitrat	108 g
B.	Silbernitrat	30 g
	Wasser	350 ccm
	Kupfersulfat	0,25 g
	Spiritus	50 ccm.

Zum Gebrauch werden gleiche Teile beider Lösungen gemischt und bleiben 24 Stunden zur Reifung stehen. Der Gelatinegehalt der Lösung muß der Saugfähigkeit des Papieres angepaßt werden, im allgemeinen sind 5 g Gelatine pro Liter der Lösung als ausreichend zu betrachten; der Silbergehalt soll 0,2 bis 0,4 g pro qm betragen, für Papiere, welche als Negativpausen benutzt werden sollen, soll man nicht unter 0,3 pro qm heruntergehen, um eine hinreichende Deckkraft zu erzielen. Der Auftrag muß zufolge des Gelatinegehalts bei gleichmäßiger Temperatur von etwa 18—20° C erfolgen. Das Papier muß scharf getrocknet werden, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt hält sich das Papier einige Monate. Für die Haltbarkeit und Lichtempfindlichkeit des Papieres sind die zur Verwendung kommenden Zitrate, Tartrat- oder Oxalat-Verbindungen, wie ebenso Weinsäure, Zitronen- oder Oxalsäure von großem Einfluß und auch das zur Verwendung kommende Rohstoffpapier ist auf das Ergebnis sehr ausschlaggebend.

Wird in obiger Vorschrift statt des Ferriammoniumzitrats Ferrizitrat angewendet, so erhält man sehr intensive Deckung und reine Weißen, aber eine geringere Empfindlichkeit[1]). Ersetzt man die Weinsäure durch Zitronensäure, so erhält man eine noch größere Haltbarkeit. Bei Anwendung von Oxalsäure erhält man größere Lichtempfindlichkeit und sehr reine Weißen, aber eine geringere Haltbarkeit. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß man größere Deckung bzw. eine tiefbraunere Färbung erhält, wenn man statt des Ferriammoniumzitrats Ferrizitrat (zitronensaures Eisenoxyd) anwendet. Es sei hier die Herstellung des zitronensauren Eisenoxyds nach nachfolgender Fabrikationsart gegeben:

500 g Ammoniumferrisulfat, sogenannter Eisenammoniakalaun, wird fein gepulvert in einen entsprechend hohen Glaszylinder mit 200 ccm Ammoniak von der

---

1) Man verwendet in obiger Vorschrift 140 ccm der oben angegebenen gebrauchsfertigen Ferrizitratlösung oder bei Verwendung des festen Salzes 140 ccm einer Lösung von 100 g in 350 ccm Wasser.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Dichte 0,91 und ebenso viel Wasser versetzt und gut umgerührt. Sollte die Flüssigkeit nicht nach Ammoniak riechen, so wird noch etwas Ammoniak zugegeben. Der entstandene Niederschlag von Eisenoxydhydrat wird mit Wasser solange durch Dekantieren gewaschen, bis rotes Lackmuspapier nicht mehr gebläut wird. Der gewaschene abgesetzte Niederschlag wird nach dem Entfernen des überstehenden Wassers mit 220 g Zitronensäure versetzt und unter Erwärmen im Wasserbad zur Lösung gebracht, so daß schließlich das Gesamtvolumen von 760 ccm entsteht. Dies erreicht man entweder durch Zusatz von Wasser oder durch Eindampfen im Wasserbade. Sollte die Lösung unvollkommen sein, so wird noch etwas Zitronensäure zugegeben. Diese Lösung kann bei der Herstellung von Sepiapapier direkt benutzt werden, dieselbe kann aber auch im Vakuum zum Trocknen in fester Form eingedampft werden.

Sepia-Blitz-Lichtpauspapier stellen u. a. Renker & Co. in Düren (Rhld.) her.

Kopieren und Fertigstellen der Sepiapausen.

Das Sepia-Papier wird ebenso wie das Zyanotyp-Papier unter einer transparenten Zeichnung belichtet. Da das Sepia-Papier eine größere Lichtempfindlichkeit als das Zyanotyp-Papier hat, muß man beim Einlegen und Nachsehen grelles Tageslicht möglichst vermeiden, um ein Auslaufen der Linien oder beim Positiv ein Anlaufen des Grundes zu verhindern. Die Lichtpausen geben weiße Linien auf braunem Grunde; der sepiabraune Grund gibt eine sehr gute Deckung, so daß man, wenn der Sepiadruck auf dünnem Papier hergestellt wird, diesen als Negativ benutzen kann, um von diesem Positivdrucke auf Sepia- oder Zyanotyp-Papier herzustellen. Das Sepia-Papier wird so lange belichtet, bis der Grund mattbraun angelaufen ist und die Linien sich zu färben beginnen, die überstehenden Ränder eine sattbraune Färbung zeigen. Die belichtete Pause wird in Wasser eingetaucht oder gut abgebraust, die Kopien werden hierbei tiefbraun und die Reduktion der Silbersalze durch das Ferrosalz vervollständigt. Nachfolgendes Fixieren in einer 2proz. Fixiernatronlösung verbessert den Farbton. Ferner ist das Fixieren für die Haltbarkeit der Kopien sehr wichtig, wenn solche als Negativ zur Herstellung von Positiven benutzt werden sollen. Nach dem Fixieren ist gut zu waschen.

Von Namias[1]) wird empfohlen, um viel besser deckende Negative zu erhalten, in einer Sulfitlösung zu fixieren, welche 30 % krist. Natriumsulfit enthält. Die große Löslichkeit des zitronensauren, weinsauren und oxalsauren Silbers in Sulfit ermöglicht die Fixierung des Sepia-Papieres darin. Der dadurch erzielte Farbton geht mehr

1) Eders Jahrbuch 1901, S. 172.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ins Gelbliche, jedoch ist hinsichtlich der Transparenz diese Farbe viel stärker undurchlässig gegen die aktiven Strahlen und man erhält Positive ohne jede Grundfarbe. Die auf dünnem Sepia-Papier mittels Sulfit fixierten Strichnegative können in gewissen Fällen als Ersatz für die Bromsilbergelatine-Negative und die Zelluloid-Negative beim Druck auf Zinkplatten zur Herstellung photographischer oder photolithographischer Drucke verwendet werden. Man kann auch nach einer Photographie auf Sepia-Papier eine Federzeichnung in Tusche herstellen und dann das photographische Bild durch eine Lösung von Ammoniumpersulfat oder sonstwie zum Verschwinden bringen. Diese Federzeichnung kann nun zur Erzielung eines mittels Sulfit fixierten Negatives dienen, welches den Druck auf Metallplatten, die mittels Albumin-Chromatlösung präpariert sind, ermöglicht.

Durchsichtige Lichtpauspapiere.

Im Jahre 1889 stellte H. Shawcroß ein „Sepiapapier“ auf sehr dünnem durchscheinenden Papier durch Imprägnieren mit einer Lösung von Ammoniumferrizitrat, Zitronensäure und Silbernitrat her, das er zur Herstellung von negativen Lichtpausen nach Zeichnungen benutzte und für Negative zur Herstellung positiver Kopien (auf gewöhnlichem Zyanotyppapier) verwendete; er erhielt so blaue Linien auf weißem Grunde. (L. P. Clerc, La Technique photographique 1927, II., S. 568.)

Dieselbe Idee wurde mehr als 30 Jahre später wieder aufgegriffen.

Die Dürener Fabrik präparierten Papiere Renker & Co. in Niederau (Rheinland) brachte um das Jahr 1920 durchsichtige, zweiseitig präparierte Lichtpauspapiere und zwar Sorte „Braun-Film“ (für Negativlichtpausen) und „Positiv-Film“ für schwarze Linien auf weißem Grund, auf den Markt. Sie waren beiderseitig präpariert (Eisen-Silber-Präparation). Die Belichtung erfolgt in der üblichen Weise. Die Entwicklung geschieht bei beiden Papieren in der üblichen Weise in Wasser, beim Braunfilm zirka 4—5 Minuten, beim Positivfilm, bis das Bild tief schwarz und klar erscheint. Die silberhaltige Braunkopie muß in ein schwaches Fixiernatronbad (15—20 g auf 1000 ccm) gebracht werden, wird dann etwa 5 Minuten gewaschen und zum Trocknen aufgehängt; diese Kopie weist tiefdunklen Grund auf und kann wieder als Original benützt werden, um weitere Positivpausen herzustellen.

Physikalische Verstärkung der Bilder auf Sepia-Papier.

Die in Wasser entwickelte, nicht fixierte Kopie auf Sepia-Papier wird in ein Bad gebracht, welches aus einem frisch herzustellenden Gemisch von folgenden Lösungen besteht:

A.	Hydrochinon	0,5 g,
	Salpetersäure	0,5 ccm,
	Wasser	100 ccm.
B.	Silbernitrat	0,3 g,
	Wasser	100 ccm.

Ein noch so schwaches Bild verstärkt sich in diesem Bade wesentlich, indem es zugleich einen schönen schwarzen Ton annimmt, die Verstärkung vollzieht sich, indem das nicht im Bade reduzierte Silber das Bestreben hat, sich mit Vorliebe auf dem Bilde abzusetzen. Übrigens stellt sich auch manchmal, wenn man die Kopien kurze Zeit in dem Bade läßt, eine leichte Färbung der weißen Stellen ein. — Es ist dieses Verfahren der Verstärkung von Kollodium-Negativen usw. nachgebildet.

Photographische Halbton-Kopien auf Eisen-Silberpapier.

Von photographischen Negativen lassen sich schöne positive Kopien herstellen, indem man nur mit Fixiernatron behandelt oder zur Erzielung eines dunkelvioletten Tones ein Goldbad benutzt. Die Goldtönung wird nicht in der üblichen Weise vorgenommen, sondern man behandelt die Bilder nach dem Fixieren und Auswaschen im Goldbade. Als beste Formel für das Goldtonbad hat sich nach Namias[1]) die folgende erwiesen:

Wasser	1000 ccm,
Rhodanammonium	25 g,
Goldchlorid	0,5 g.

Die Tonung geht rasch vor sich; der Ton, den die Bilder annehmen, ist ein schönes Dunkelviolett. Nach dem Tonen werden die Kopien nochmals gewaschen.

Man kann auch Sepiakopien schwach ankopieren und in einem verdünnten Rodinalentwickler 1:200 entwickeln. Um das Bild mit gleichmäßiger Schicht entwickeln zu können, ist ein Ammoniakvorbad 5:100 sehr angebracht.

Bilder mit satter blauer Farbe erzielt man mit einem Bad von gleichen Teilen Ferrizyankalium und Urannitrat 1:200, bei Anwendung geringerer Mengen von Ferrizyankalium erzielt man grünliche Töne. Sepiapapiere, welche mit einem Zusatz von Weinsäure präpariert waren, ergeben weichere Kopien, während solche, bei denen Oxalsäure zugesetzt wurde, härter kopieren.

---

1) Eders Jahrbuch 1901, S. 172.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ein Auskopierpapier auf dem Sepiaprozeß[1]) beruhend, welches als ein Chlorsilber-Eisen-Silberpapier anzusprechen ist, wird nach folgender Methode hergestellt: Gut geleimtes Zeichenpapier oder photographisches Rohpapier wird mit folgender Vorpräparation versehen: 200 ccm Wasser, 4 g Arrowroot, 20 g Chlorammonium (mittels Schwamm aufgetragen und mit Vertreiberpinsel verteilt). Nach dem Trocknen wird sensibilisiert: A 50 ccm Wasser, 3,5 g Silbernitrat, B 50 ccm Wasser, 4 g Weinsäure, 14 g Ferriammoniumzitrat. Beide Lösungen werden gemischt und das vorpräparierte Papier auf der Lösung kurze Zeit schwimmen gelassen.

Kopiert wird unter einem kontrastreichen Negativ, bis die Schatten des Bildes einen leichten Bronzeton zeigen.

Die Kopie wird zirka 10 Minuten gewässert und kommt dann in ein Goldtonbad: 1000 ccm Wasser, 40 g essigsaures Natron, 2 g Rhodanammonium, 20 ccm Goldchloridlösung 1:100.

Fixiert wird in Natriumthiosulfatlösung 1:10, dann gut gewaschen. Die Bilder haben einen satten, blauschwarzen Ton bei ausgezeichneten Halbtönen und guter Tiefenzeichnung.

Das präparierte Papier ist sehr haltbar.

Photoxylographie mit Eisen-Silberkopierverfahren[2]).

Damit der Holzstock nicht schwindet, wenn man ihn mit wässerigen Flüssigkeiten behandelt, müssen die Seitenwände mit einer Lösung von 4 g weißer Guttapercha, 110 ccm Chloroform und 120 ccm wasserfreiem Benzol bestrichen werden. Dann wird der Holzstock grundiert, indem man die Oberfläche mit trockener Seife oder mit Paraffin abreibt und mit dem Handballen feinst gesiebtes Zinkweiß aufträgt; die Oberfläche muß eine gleichmäßige weiße Farbe annehmen, doch sollen die Jahresringe des Holzes gerade noch durchscheinen. Die lichtempfindliche Lösung setzt sich zusammen aus:

A. 50 ccm destilliertes Wasser, 7 g grünes Ammoniumferrizitrat und 1 g Weinsäure.

B. 25 ccm heißes destilliertes Wasser, 2 g Gelatine und 2 g Gummiarabikum.

C. 25 ccm Wasser und $2^1/_2$ g Silbernitrat.

---

1) Ein Papier dieser Art brachten Arndt und Troost 1898 unter dem Namen „Othello“ in den Handel.

2) L. Englich, „Handbuch für moderne Reproduktionstechnik“ von R. Ruß. 1924. Klimsch in Frankfurt a. M.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Lösungen A und B werden gut gemischt und darauf in kleinen Partien unter Umrühren die warme Lösung C zugefügt. Man filtriert durch Watte, trägt noch warm mittelst Pinsels auf den Holzstock auf und vertreibt mit einem zweiten Pinsel gleichmäßig. Bei Verwendung eines Photometers streicht man dazu einen Streifen Papier mit derselben Lösung. Die übriggebliebene Lösung ist im Dunkeln mehrere Wochen haltbar und wird bei Gebrauch wieder erwärmt.

Die Entwicklung geschieht mit Wasser, wobei sich das grünlichgelbe Bild in ein braunes umwandelt. Durch Fixiernatronlösung 1:50 kann das Bild nachfixiert werden und wird dunkler. Hierauf wird mit Wasser abgespült und getrocknet.

Photoxylographien kann man auch so herstellen[1]), daß man polierte Holzplatten mit heißer Arrowrootlösung überzieht, dann ein Gemisch von Silbernitrat und Ferrioxalat als sensible Schicht aufträgt, belichtet und mit Borax, Seignettesalz usw. nach Art der Kallitypie entwickelt. Fixage: Ammoniak + Fixiernatron.

---

1) Lechners Mitt. 1910, S. 53. Eders Jahrbuch 1910, S. 548.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ZEHNTES KAPITEL.

DIE PLATINOTYPIE.

Die Platinotypie oder der Platindruck beruht auf der Reduktion des Ferrioxalates oder seiner Doppelsalze im Lichte zu Ferrooxalat (s. S. 8) und der Fähigkeit dieses Ferrooxalates, Platinsalze zu metallischem Platin (Platinschwarz) zu reduzieren. Am leichtesten gelingt die letztere Reduktion mit Platinchlorür oder Kaliumplatinchlorür:

$$6\,(C_2O_4Fe) + 3\,(K_2PtCl_4) = 3\,Pt + 2\,(C_2O_4)_3Fe_2 + 2\,FeCl_3 + 6\,KCl$$

Ferrooxalat Kaliumplatinchlorür Platin Ferrioxalat Ferrichlorid Chlorkalium.

Platinchlorid oder Natriumplatinchlorid benötigt zur Reduktion die doppelte Menge von Ferrooxalat

$$12\,(C_2O_4Fe) + 3\,(Na_2PtCl_6)$$
$$= 3\,Pt + 4\,(C_2O_4)_3Fe_2 + 4\,FeCl_3 + 6\,NaCl + 3\,Pt$$

gibt demzufolge unempfindlichere und härtere Kopien.

Das Ferrooxalat für sich allein vermag aber diese Reduktionsprozesse von Chlorplatin zu Platinmetall nur schwierig zu Ende zu führen, weil es ein nicht sehr kräftiges Reduktionsmittel ist. Dagegen erhält das Ferrooxalat bei Gegenwart von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumoxalat eine sehr stark reduzierende Kraft, weil die dann entsprechenden Ferrooxalat-Doppelsalze (z. B. Kaliumferrooxalat usw.) die Eigenschaft besonders hoher Reduktionskraft haben.

Aus diesem Grunde gibt eine Mischung von Ferrioxalat und Kaliumplatinchlorür auf Papier nur ganz schwache, blasse Kopien, weil das durch Lichtwirkung entstehende Ferrooxalat die durchgreifende Reduktion des Platins nicht durchzuführen vermag. Man muß deshalb entweder hinterher die Kopie in einer Kaliumoxalat-Lösung und dgl. baden, bei dessen Gegenwart sofort die intensive Reduktion erfolgt (sog. „Hervorrufung“ des Platinbildes). Oder man mischt der Ferrioxalat-Platinpräparation gleich von vornherein das Kaliumoxalat (oder Natrium- oder Ammoniumoxalat) bei, so daß gewissermaßen die Hervorrufung des Platin-

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bildes gleich während des Kopierens erfolgt, in welch letzterem Falle allerdings die Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit erforderlich ist.

Dementsprechend unterscheidet man zwei verschiedene Methoden des Platindruckes:

1. Platindruck mit Hervorrufung, bei welchem die Papierpräparation hauptsächlich mittels Ferrioxalat und Platinsalz erfolgt und nach dem Kopieren ein Entwicklungsbad von Kaliumoxalat oder ähnlich wirkenden Flüssigkeiten (Zitraten, Azetaten, Natriumkarbonaten, Phosphaten, Tartraten usw.) erfolgt. Diese Flüssigkeiten erteilen je nach ihrer eigenen Zusammensetzung und jener der Papierpräparation den belichteten Bildstellen (Ferrooxalat) die erhöhte reduzierende Wirkung entweder in heißer Lösung („Heiß-Entwicklungs-Platinpapier") oder bei etwas geänderter Präparation sogar in kalter Lösung („Kalt-Entwicklungspapier").

2. Platindruck mit Selbst-Entwicklung (Auskopierpapier), bei welchem die Entwicklersubstanz (meistens Natrium- oder Ammoniumoxalat) der Ferrioxalat-Platin-Mischung von Anfang an inkorporiert wird. In diesem Falle erscheint das Platinbild lediglich durch Einwirkung von Wasser, jedoch wirkt auch hier Kaliumoxalat-Entwickler beschleunigend.

Beim Platindruck ist das lichtempfindliche Prinzip das Eisensalz (Ferrioxalat); dieses wird durch die Lichtwirkung zersetzt und erst in zweiter Linie (als sekundärer Prozeß) erfolgt die Reduktion des Platins, als Folgewirkung der photochemischen Zersetzung der Ferrisalze zu Ferrosalzen. So erklärt es sich auch, daß man Platindrucke herstellen kann, wenn man Papier nur mit Ferrioxalat (ohne Platinsalz oder mit unzulänglichen Mengen) bestreicht und erst nach erfolgtem Kopieren in ein entsprechendes Platinchlorürbad bringt, aus welchem Platinmetall an die belichteten Stellen gefällt wird (Analogie mit Argentotypie und Chrysotypie, s. S. 102 und 19).

Literatur über Platindruck.

Gaedicke, J., Das Platinverfahren in der Photographie. 1897. Berlin.
Romanesco, Th., „Praktische Anleitung zur Herstellung des Platindruckes usw." Dresden 1901.
Hübl, A. v. und J. Pizzighelli, Die Platinotypie. Wien, 1. Aufl., 1882, 2. Aufl., 1883 (auch in französischer Sprache. Paris 1883).
Hübl, A. von, Der Platindruck. Verlag W. Knapp, Halle a. S. 1902.
Stolze, F. Dr., Katechismus der Eisenkopierverfahren und der Platinverfahren. Halle a. S., 1905.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Geymet, Traité pratique de Platinotypie. Paris 1889.
Yellot, J. and Mc Corkle, I. H., „Platinotype Modifications". Dawbarn and Ward, London, 1903.
Emery, H., „Manuel Pratique de Platinotypie". Mendel, Paris, 1903.
Naumann, F., Technik des Platindruckes. Ed. Liesegangs Verlag. 1910.
Clark, Lyonel, Platinum Toning. London 1890.
Abney, W. de W. and Lyonel Clark, Platinotype. London 1895.
Warren, W. J., A handbook of the platinotype process of photographic printing. London 1899.
Keiley, Joseph T. and Alfr. Stieglitz, Camera Notes: Improved Glycerine process for the development of platinum prints. New York 1900.
Platinum Printing. The Photo-Miniature Nr. 115.
Eders Jahrb. f. Photographie. Halle a. S. (Knapp), mit zahlreichen Referaten.

I. Geschichte.

Die Platinotypie wurde im Jahre 1873 von William Willis in England erfunden und unter dem Namen „photographischer Druck" am 5. Juni 1873 in England patentiert (Nr. 2011)[1]. Er beschrieb sein Verfahren in der Weise, daß er Papier, Holz usw. mit einer Mischung von Ferrioxalat oder -Tartrat mit Platin-, Iridium-[2]) oder Goldsalzen überzog, welches nach dem Belichten unter einem Negative in Kaliumoxalat oder Ammoniumoxalat getaucht wurde, worin sich das Bild entwickelte. Als Platinsalz verwendete er Kaliumplatinchlorür oder -Chlorid oder auch Platinbromid. In einem Verbesserungspatent vom 12. Juli 1878 (Nr. 2800) ergänzte Willis seine Methode darin, daß er Papier mit Kaliumplatinchlorür, Ferrioxalat, etwas Oxalsäure und Bleichlorid (oder Iridium- und Quecksilbersalzen) präparierte und zum Entwickeln der belichteten Papiere eine Mischung von Kaliumoxalat mit Kaliumplatinchlorür verwendete. In seinem späteren Patent vom 15. März 1880 (Nr. 1117), ließ Willis alle diese Zusätze von Bleisalzen usw. zu der empfindlichen Schicht weg; er vermehrte den Gehalt der empfindlichen Eisen-Platinmischung an Platinsalz und umging dadurch die Beimengung dieses Salzes in die Entwicklungsflüssigkeit; er erwähnte ferner, daß als Entwicklungsflüssigkeit nicht nur Kaliumoxalat,

---

1) Als eine Beschreibung von „Improvements in Photo-mechanical Printing". Die Proben waren nach dem damaligen Urteil des „Brit. Journ. of Phot." schön, zart und doch kräftig. (Brit. Journ. Phot. 1905, S. 424.)

2) Nach Pizzighelli und Hübl (Die Platinotypie 1883) geben Iridiumsalze bei diesem Prozeß kein Bild, dagegen geben Palladiumsalze hübsche braune Bilder.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

sondern auch weinsaures, zitronensaures, essigsaures und phosphorsaures Natrium oder Kalium usw. benutzt werden können[1]).

Im Jahre 1888 kam Willis nochmals auf sein Platinverfahren mit einem platinhaltigen Entwickler zurück, veränderte das Verfahren, indem er Kaliumoxalat mit doppelter Menge von Mono-Kaliumorthophosphat (KH_2PO_4) mischte, dem etwas Kaliumplatinchlorür zugesetzt wurde[2]). Dieses Papier kam in den Handel, konnte jedoch das Platinpapier mit reinem Kaliumoxalat-Entwickler (anfangs in heißer, später in kalter Lösung) nicht verdrängen.

Nach dem Platinotypprozeß wurden in London schon Ende der siebziger Jahre unter Mitwirkung des Erfinders sehr schöne Photographien hergestellt, ohne daß ein sicheres Verfahren zur Herstellung der sensiblen Platinpapiere allgemein bekannt gewesen war.

Erst durch die von der Wiener Photographischen Gesellschaft preisgekrönte Abhandlung von Pizzighelli und Hübl, welche im Jahre 1882 erschien („Die Platinotypie", 2. Aufl. 1883), wurde das Verfahren genau bekannt und veröffentlicht; es wurde das Willissche Prinzip festgehalten, daß das Platinpapier mit Ferrioxalat und Kaliumplatinchlorür präpariert und nach erfolgter Belichtung mit heißer Kaliumoxalatlösung entwickelt wurde. Durch Anwendung von Doppelsalzen des Ferrioxalates hatten die Genannten damals keine guten Resultate erzielt. Im Jahre 1887 fand aber Pizzighelli die Bedingungen, unter welchen Ferrioxalat-Doppelsalze bei der Präparation von Platinotyppapier gute Dienste leisten und bemerkte, daß durch Beimengung von Natriumoxalat usw. in die empfindliche Schicht die reduzierende Kraft des im Lichte entstandenen Ferrooxalates derartig gesteigert wird, daß ohne weitere Anwendung einer Entwicklungsflüssigkeit ein schwarzes Platinbild entsteht. (Phot. Korresp. 1887, 1888; Eders Jahrb. f. Phot. 1888.)

Weitere eingehende Untersuchungen über den Platindruck machten A. Lainer[3]), A. v. Hübl[4]) u. a.

---

1) Es wirken außer den oben genannten Salzen borsaure, benzoësaure und bernsteinsaure Alkalien, sowie kaustische Alkalien oder Alkalikarbonate als starke Entwickler, weil sie aus dem im Lichte gebildeten Ferrooxalat das kräftig reduzierende Eisenoxydul ausscheiden. (Pizzighelli und Hübl, Die Platinotypie, 1883, S. 28.)

2) Eders Jahrbuch für Phot. 1890, S. 337. — Abney-Clark, Platinotype 1895, S. 104.

3) Phot. Korresp. 1894, S. 518, — Eders Jahrb. f. Phot. 1895, S. 287.

4) Hübl, Der Platindruck, 1895.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die ersten Platinpapiere brachte (1880) die englische Platinotype-Comp. (London) in den Handel; es waren dies anfangs „Heiß-Entwicklungs-Papiere“, zu welchen später die „Kalt-Entwicklungs-Papiere“ (1892) kamen. In Österreich erzeugte Dr. Just in Wien gute Platinpapiere (1883); ferner Dr. Hesekiel und Dr. Jacoby in Berlin, sowie Unger und Hoffmann in Dresden. Bei diesen Handelssorten von Platinpapieren wurde namentlich auf die Stärke und Textur des Papiers (glatt, mehr oder weniger rauh, dickes Aquarellpapier, Pyramidenkornpapier usw.) Rücksicht genommen und dadurch kam man den Anforderungen der künstlerischen Photographie (namentlich für größere Bildformate) entgegen. Bald begann man es als nützlich zu empfinden, daß diesen Platinpapieren eine allerdings sehr schöne, aber etwas kalte grauschwarze Färbung eigentümlich war und es wurden Mittel und Wege gefunden, um die Farbe der Platindrucke (teils mittels gewisser Zusätze zur Präparation der empfindlichen Schicht, teils durch Tonungsprozesse) ins Braune oder in andere Nuancen zu variieren.

II. Darstellung der für Platinotypie erforderlichen Präparate.

1. Kaliumplatinchlorür.

Das Kaliumplatinchlorür (PtK_2Cl_4), welches in schön rotbraunen Kristallen kristallisiert, wird zur Herstellung von Platinbildern fast ausschließlich verwendet. Das Ammonium- oder Natriumdoppelsalz wirkt ähnlich (Hübl), ebenso das Platinbromür.

Darstellung des Kaliumplatinchlorürs.

A. Durch Reduktion von Platinchlorid mittels schwefeliger Säure nach Pizzighelli und Hübl. Man reduziert Platinchlorid mittels schwefeliger Säure zu Chlorür. 50 g Platinchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, durch ein Wasserbad auf ca. 100° C erwärmt, und ein lebhafter Strom von gasförmiger, gewaschener, schwefeliger Säure durch dieselbe geleitet. Nach einiger Zeit bemerkt man, daß die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit rot zu werden beginnt, es ist dies ein Zeichen, daß das Platinchlorid schon zum größten Teile in das Chlorür umgewandelt ist. Von Zeit zu Zeit wird mittels eines Glasstabes ein Tropfen der Flüssigkeit auf ein Uhrglas herausgehoben und geprüft, ob derselbe nach Zusatz eines Tropfens Chlorammoniumlösung noch jenen gelben, für Platinchlorid charakteristischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid hervorbringt. Bemerkt man nur mehr eine geringe Bildung von Ammoniumplatinchlorid, so mäßigt man den Gasstrom, um das Ende der Reaktion nicht zu überstürzen.

Ist endlich jener Moment eingetreten, in dem kein Niederschlag mehr entsteht und sich ein solcher auch durch Reiben auf dem Uhrglas mit dem Glasstabe nicht hervorbringen läßt, so wird der Gasstrom augenblicklich unterbrochen, da jetzt die Um-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wandlung des Chlorides vollendet ist und jedes weitere Einleiten von schwefeliger Säure schädlich wird, indem es mit einem Verlust an Platin gleichbedeutend ist. Bei zu langer Einwirkung des Gases entsteht nämlich aus dem Chlorür Platinosulfit, ein durch organische Eisenoxydulsalze nicht reduzierbares Platinsalz.

Die in dieser Weise erhaltene Lösung besteht aus einem Gemisch von Platinchlorür, Schwefelsäure und freier Salzsäure.

Um dieselbe auf Kaliumplatinchlorür zu verarbeiten, wird sie nach dem Erkalten in eine Porzellanschale gegossen und eine heiße Lösung von 25 g Chlorkalium [1]) in 50 ccm Wasser unter Umrühren zugefügt. Das Kaliumplatinchlorür scheidet sich hierbei in Form eines Kristallmehles ab. Man läßt erkalten, sammelt nach 24 Stunden den Kristallbrei auf einem Filter, seiht die Mutterlauge ab, wäscht zunächst mit sehr wenig Wasser und dann mit Alkohol so lange, bis derselbe nach dem Abfließen nicht mehr sauer reagiert.

Das gewaschene Kristallmehl wird auf Filtrierpapier ausgebreitet und bei Lichtabschluß dem Trocknen überlassen.

Das in der Weise hergestellte Salz ist vollkommen rein und zur Bereitung der Sensibilisierungsflüssigkeit geeignet; eine weitere Reinigung durch Umkristallisieren ist ganz unnütz.

Befolgt man genau die hier gegebenen Verhältnisse, so erhält man je 100 g Platinchlorid ($PtCl_4 \cdot 2\,HCl + 6\,H_2O$) 74—75 g des Doppelsalzes, also eine Ausbeute von ca. 93 Proz. der theoretischen Menge.

Die Mutterlauge arbeitet man gemeinschaftlich mit den anderen Platinrückständen auf.

Bezieht man das Kaliumchlorür käuflich, so ist dasselbe auf seine Reinheit in zweifacher Richtung zu prüfen:

1. muß 1 Teil des Salzes in ca. 6 Teilen kaltem Wasser vollkommen löslich sein, und
2. darf die so hergestellte Lösung keine saure Reaktion besitzen.

Das Kaliumplatinchlorür sowie seine wässerige Lösung ist vollkommen licht- und luftbeständig und erfordert daher beim Aufbewahren keinerlei Vorsichtsmaßregeln.

B. Durch Reduktion von Kaliumplatinchlorür mittels Kupferchlorür. Thomson fand die Reaktion $K_2PtCl_6 + 2\,CuCl = K_2PtCl_4 + 2\,CuCl_2$, welche M. Gröger in Wien zu einer guten Darstellungsmethode ausarbeitete (Eders Jahrbuch f. Phot. 1898, S. 442). 8 g kristallisiertes Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2\,H_2O$) werden in 100 ccm kaltem Wasser gelöst und mit 1,4 g Zinkstaub kräftig geschüttelt. Ist ein gleichförmiger Niederschlag von Kupferchlorür entstanden, so fügt man 10 g feingeriebenes Kaliumplatinchlorid hinzu und schüttelt wieder. Dann gibt man 5 g Zinkoxyd in das Fläschchen und schüttelt, bis die gelben Körnchen des Kaliumplatinchlorids verschwunden sind. Der aus basischem Kupferchlorid und etwas überschüssigem Zinkoxyd bestehende Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden mit Salzsäure angesäuert und bis zur Bildung einer Kristallhaut eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich Kaliumplatinchlorür in Kristallen aus. Letztere werden mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen und im Dunklen bei ge-

---

1) Der absichtlich gewählte Überschuß an Chlorkalium bezweckt ein möglichst vollständiges Abscheiden des Doppelsalzes.

wöhnlicher Temperatur getrocknet. Beim darauffolgenden Behandeln mit der fünffachen Menge kalten Wassers geht das Kaliumplatinchlorür vollständig in Lösung, das Kaliumplatinchlorid dagegen nicht. Letzteres wird abfiltriert und aus der Lösung kristallisiert reines Kaliumplatinchlorür. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Carey Leas Methode (Americ. Journ. of Science 1894; Eders Jahrbuch f. Phot. 1895, S. 490; Chem. Zentralbl. 1895, Bd. 1, S. 144) der Darstellung von Platinchlorür durch Reduktion des Chlorides mit Natriumsulfit oder Hypophosphit gibt ungünstigere Ausbeute.

Das Kaliumplatinchlorür kommt in vollkommener Reinheit in den Handel, so daß für den Photographen die Selbstherstellung dieses Präparates überflüssig ist.

C. Normalplatinlösung. Zur Erzeugung von Platinotyppapier bereitet man eine Lösung von 1 Teil Kaliumplatinchlorür in 6 Teilen destilliertem Wasser, welche stets im Vorrat gehalten werden kann.

2. Ferrioxalat (oxalsaures Eisenoxyd).

Darstellung von Ferrioxalat.

A. Darstellung von Ferrioxalat aus Eisenchlorid nach Pizzighelli und Hübl. Die Darstellung dieser Lösung zerfällt in folgende Operationen:

1. die Herstellung des Eisenhydroxydes;
2. Lösen desselben in Oxalsäure;
3. Bestimmen des Eisen- und Oxalsäuregehaltes;
4. Verdünnen und Ansäuern der Lösung.

500 g Eisenchlorid werden in 5—6 Liter Wasser gelöst und die zum Sieden erhitzte Lösung so lange mit Natronlauge versetzt, bis sie auf Lackmuspapier deutlich alkalisch reagiert. Es werden hierzu ca. 250 g Ätznatron nötig sein. — Der Niederschlag wird durch Dekantieren so lange mit heißem Wasser gewaschen, bis dieses keine alkalische Reaktion mehr annimmt, dann auf ein Tuch gebracht und durch Abpressen von dem größten Teile des Wassers befreit. — Das so erhaltene Eisenhydroxyd von breiartiger Konsistenz wird mit ca. 200 g fester kristallisierter Oxalsäure gemischt und die Mischung einige Tage, bei Lichtabschluß und einer Temperatur von höchstens 30° C, sich selbst überlassen, wobei die Bildung des Ferrioxalates vor sich geht.

Diesen Prozeß durch Digerieren bei höherer Temperatur zu unterstützen, möchten wir entschieden abraten, da (nach Eder und Valenta) schon bei mehrstündigem Erwärmen auf 50—60° eine teilweise Reduktion zu Ferrooxalat stattfindet. Die anfängliche Farbe der Lösung ist rein grün; bei fortgesetztem Digerieren wird sie gelblichgrün und zum Schlusse grünlichbraun.

Ist dieser Moment eingetreten, so filtriert man den ungelöst gebliebenen Eisenoxydrest ab und unterwirft die Flüssigkeit einer quantitativen chemischen Analyse [1]).

---

1) Man mißt zu diesem Zwecke einige Kubikzentimeter der Lösung ab, bestimmt die Oxalsäure maß-analytisch mittels Kaliumpermanganat und in derselben Flüssigkeit nach erfolgter Reduktion durch Zink, in gleicher Weise das Eisen. Man kann auch — und zwar erscheint dies zweckmäßiger — das Eisen in einer besonderen Partie der Flüssigkeit gewichts-analytisch bestimmen, indem man eindampft, glüht, mittels salpetersaurem Ammon einäschert und das zurückbleibende Eisenoxyd wägt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Aus dem Resultate der Analyse erfährt man die in 100 ccm Lösung enthaltene Menge Ferrioxalat sowie einen etwa noch vorhandenen geringen Überschuß an Oxalsäure. Die Flüssigkeit wird nun mit so viel destilliertem Wasser verdünnt, daß in je 100 ccm 20 g Ferrioxalat [$Fe_2(C_2O_4)_3$] enthalten sind, worauf man noch so viel feste, kristallisierte Oxalsäure zufügt, daß dieselbe, einschließlich der schon in Lösung befindlichen freien Säure, 6—8 Proz. des Ferrioxalates beträgt. (Normalferrioxalatlösung).

B. Darstellung von Ferrioxalat aus Eisenammoniakalaun. Von J. M. Eder wurde der gut kristallisierende und deshalb viel leichter in konstanter Zusammensetzung zu erhaltende Eisenammoniakalaun (Ammoniumferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2(SO_4) + 24 H_2O$) als Ausgangspunkt zur Darstellung von Ferrioxalat vorgeschlagen und von W. Weißenberger[1]), dann von A. Lainer[2]) und A. Hübl[3]) zur Ausarbeitung einer für die Zwecke der Platinotypie geeigneten Darstellungsmethode benutzt.

Wir wollen hier die Lainersche Vorschrift näher beschreiben: 100 g Eisenammoniakalaun werden in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und durch Verdünnen mit kaltem Wasser auf das Volumen von 1 Liter gebracht. Nach völligem Abkühlen der Eisenlösung versetzt man sie allmählich unter Umschütteln mit 200 ccm einer Lösung von Soda (1 : 2). Nach erfolgter Fällung läßt man den Niederschlag absetzen und überzeugt sich durch einen abermaligen geringen Zusatz von Sodalösung, daß die Fällung eine vollständige war. Nach völliger Fällung und Klärung der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit wird letztere mittels eines Hebers abgezogen, dann mit 1 Liter Brunnenwasser übergossen und aufgeschüttelt. Später, nach eingetretener Klärung, wird das Wasser wieder abgehebert und dieses Auswaschen des Niederschlages so oft wiederholt, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagiert. Nun bindet man über ein weites, großes Glas ein Stück reine Leinwand, so daß diese einen flachen Sack bildet, belegt denselben mit zwei Lagen Filtrierpapier, befeuchtet es und bringt den Eisenniederschlag möglichst vollständig auf das Filtrierpapier. Es läuft ein klares Filtrat durch; man übergießt noch zweimal mit destilliertem Wasser und läßt dann 1—2 Tage abtropfen. Der Niederschlag verringert dabei sein Volumen und wird rissig. In diesem Zustande läßt es sich am vollständigsten von der Unterlage trennen und wird mittels eines Spatels möglichst vollständig in ein ca. 300 cm fassendes Becherglas gebracht. Sodann wird in der Dunkelkammer bei gelbem Lichte 37,6 g feingepulverte kristallisierte Oxalsäure zum Eisenniederschlag gebracht und verrührt. Wenn sorgfältig gearbeitet wurde, löst sich der Niederschlag bis auf eine kleine Menge auf. Die entstandene neutrale Lösung von Ferrioxalat wird in der Dunkelkammer in eine Mensur abfiltriert, mit destiliertem Wasser auf 187 ccm ergänzt und dann mit 2,3 g pulverisierter kristallisierter Oxalsäure angesäuert[4]).

Die so erzeugte Normalferrioxalatlösung hat dieselbe Zusammensetzung wie die vorige, d. h. 20 Proz. Ferrioxalat und 1,2 Proz. freie Oxalsäure.

Für gewisse Zwecke ist ein Zusatz von Kaliumchlorat in die Sensibilisierungs-

---

1) Eders Jahrbuch f. Phot. 1890, S. 70; Phot Korresp. 1889, S. 420 und 609.

2) Phot. Korresp. 1894; Eders Jahrbuch f. Phot. 1895, S. 490.

3) Hübls Platindruck 1895, S. 10.

4) Zuviel freie Oxalsäure bewirkt Solarisationserscheinungen in den Platinkopien (Lainer, Phot. Korresp. 1894, S. 336).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lösung günstig, man tut am besten, eine mit Chlorat versetzte Eisenlösung für den jeweiligen Gebrauch aufzubewahren. Man stellt dieselbe dar, indem man eine abgemessene Menge der normalen Eisenlösung mit so viel Kaliumchlorat versetzt, daß auf je 100 ccm Flüssigkeit 0,4 g des Salzes kommen. (Normalchlorateisenlösung.)

Zusatz von Platinchlorid oder besser von Natriumplatinchlorid bewirkt kontrastreichere Kopien mit reineren Weißen.

Die Lösung von Ferrioxalat vermag zahlreiche wasserunlösliche Salze, z. B. Bleioxalat, Kaliumplatinchlorid, Quecksilber, Wismut und Kupferverbindungen aufzulösen; solche Zusätze verändern (beschleunigen) häufig die Bildentwicklung. (Hübl.)

Festes Ferrioxalat kommt in Form grünlichgelber Blättchen in den Handel, welche durch Lösen in der vierfachen Menge Wasser eine für Platindruck geeignete Ferrioxalat-Normallösung liefern. Ein solches Präparat erhält man durch Eindampfen der unter 1 und 2 beschriebenen Lösungen von Ferrioxalat in Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur. Die Ferrioxalatlösung ist eine gelblichgrüne Flüssigkeit von spez. Gewicht = 1,152 und soll im Finstern und an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Sie ist ebenfalls im Handel erhältlich.

Eine käuflich bezogene Ferrioxalatlösung ist mit einer Lösung von rotem Blutlaugensalz zu prüfen (es darf keine oder eine schwach grünliche Färbung entstehen, Abwesenheit von Ferrosalz); ferner darf sich die Lösung mit der zehnfachen Menge Wasser gekocht und verdünnt nicht trüben (Abwesenheit basischer Ferrioxalate).

3. Doppelsalze der Ferrioxalate.

Die Doppelsalze der Ferrioxalate mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumoxalat wurden bereits auf S. 2 und 5 beschrieben. Sie werden gleichfalls im Platindruck verwendet. Eine Lösung von 50 g Natriumferrioxalat in 100 ccm Wasser dient als Natriumferrioxalat-Normallösung.

III. Zusätze fremder Substanzen und ihre Wirkung zum Ferrioxalat.

Oxydierende Substanzen, wie Kaliumchlorat, Bichromat usw. führen teilweise das Platinchlorür in Chlorid über, welches härtere Bilder gibt; schon ein minimaler Gehalt von 0,01 Proz. Kaliumchlorat übt einen Einfluß aus. Zusatz von Platinchlorid oder seinen Doppelsalzen vermehren im selben Sinne die Kontraste der Platinbilder (Pizzighelli, Hübl, Lainer).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

IV. Wahl und Vorpräparation des Rohpapieres.

Je nach der Beschaffenheit der zu kopierenden Bilder wird man Papier von glatter oder von rauher Oberfläche wählen. Bilder, bei welchen es hauptsächlich auf die Wiedergabe selbst der feinsten Details ankommt, wie kleinere Porträte, erfordern ein glattes Papier; solche hingegen, bei welchen der Gesamteindruck maßgebend ist oder welche mit Kreide oder Farbe weiter ausgeführt werden sollen, wie Landschaften, Reproduktionen von Gemälden, Vergrößerungen usw. werden häufig auf rauhem Papier kopiert.

Geeignete Sorten von Papier für Platindruck sind photographische Rohpapiere, als auch rauhe Aquarellpapiere, Rollenzeichenpapier, auch Bristolkarton eignet sich gut.

Es ist zu berücksichtigen, daß zahlreiche im Handel vorkommende Papiere mit Ultramarin gebläut sind; derartige Papiere werden beim Behandeln mit Salzsäure gelblich und sind zu vermeiden. Am zweckmäßigsten sind Papiere, die mit Kobaltblau (Smalte) gebläut sind.

Das käufliche Papier muß vor der Sensibilisierung einer Vorpräparation mit Gelatine-, Arrow-root- oder Algeïn-Lösung unterzogen werden. Diese Vorpräparation wird zu dem Zwecke unternommen, um die Poren des Papiers teilweise zu füllen, so daß die Sensibilisierungslösung nicht zu sehr in die Papiermasse sinken kann. Ganz dürfen die Poren nicht geschlossen werden, da sonst die lediglich aus Platin im feinst verteilten Zustande bestehenden Bilder zu sehr auf der Oberfläche des Papieres liegen und beim Entwickeln leicht abgeschwemmt werden würden.

Gelatine-Papiere geben mehr bläulichschwarze, Arrow-root-Papiere mehr braunschwarze Töne; dieser Farben-Unterschied tritt bei glatten Papieren mehr hervor als bei rauhen.

Da Gelatine-Leimung die Eigentümlichkeit hat, geringe Mengen von Platin- sowie auch von Eisensalzen hartnäckig zurückzuhalten, so geben derartig vorpräparierte Papiere den Platinbildern die Neigung zum Vergilben. Man bevorzugt deshalb Stärke, isländisches Moos, Tragant, Agar-Agar.

A. Vorpräparation gut geleimter Papiere.

Gut geleimte Papiere (photographische Rohpapiere, Rollenzeichenpapiere) sind an und für sich gut verwendbar und brauchen nur mit einer 1proz. Stärkelösung vorpräpariert zu werden, z. B. 10 g Arrow-root werden mit etwas Wasser in einer Reibschale verrieben

und langsam unter Rühren in $^3/_4$ bis 1 Liter siedendes Wasser gegossen. Diese Lösung wird mittels eines Schwammes (oder weichen Borstenpinsels) auf den Papierbogen, welcher durch Heftnägel auf ein Brett gespannt ist, reichlich gestrichen und dieser zum Trocknen aufgehängt. Man kann auch den Bogen ganz in diese Lösung oder in 10 Teile Arrow-root, 800 Teile Wasser und 200 Teile Alkohol untertauchen und zum Trocknen aufhängen (gibt mehr bräunliche Bilder). (Für schwarze Bilder nimmt man als Vorpräparation: 10 g Gelatine, 800 ccm Wasser, 3 g Alaun und 200 ccm Alkohol; ist im allgemeinen weniger zu empfehlen als Arrow-root.) Papiere mit tiefem Korn müssen mit Stärkepräparation bestrichen und mittels eines langhaarigen, breiten, weichen Vertreib-Pinsels so lange behandelt werden, bis die Papieroberfläche naß wird.

B. Vorpräparation von schlecht geleimten Papieren.

Stark saugende Papiere (Aquarell-, Schöpfpapier usw.) werden stets in Tassen mit den oben beschriebenen Leimungsflüssigkeiten während 5—30 Min. untergetaucht und danach getrocknet. Unter Umständen muß man die Leimungsflüssigkeiten stärker (mit der Hälfte Wasser) herstellen. Englische Aquarellpapiere (Whatman-, Zanders-, Heading-Papier) müssen zuvor entleimt werden.

III. Überziehen des Papieres mit der Platineisenlösung.

Unmittelbar vor dem Gebrauche wird, der Größe der zu sensibilisierenden Bogen entsprechend, eine der weiter unten angegebenen Mischungen von Platin- und Eisenlösung in einer Mensur bereitet.

Auf je einen Bogen Papier (50×70 cm) nimmt man 8 bis 10 ccm einer der unten erwähnten Platin-Eisenlösungen (s. S. 133); die Flüssigkeitsmenge variiert mit dem Aufsaugungsvermögen des Papieres.

Das zu überziehende Papier wird mit zwei Heftnägeln auf ein mit Papier belegtes Reißbrett (oder Tischplatte) befestigt, das erforderliche abgemessene Quantum der Platin-Eisenlösung in die Mitte des Bogens gegossen und mittels eines käuflichen ohne Metall gefaßten sog. Leimpinsels oder einer schmalen aus weichen Haaren hergestellten Bürste von 10 cm Länge und 3 cm Breite rasch über die ganze Papierfläche verteilt. Hierauf entfernt man die Heftnägel, denn der feuchte Bogen bleibt auch ohne Befestigung

liegen. Die Flüssigkeit wird nun verteilt, indem man den Bogen abwechselnd nach der Breite und Länge überfährt, bis der Bogen gleichmäßig naß und frei von Strichen ist[1]).

Die Operation muß bei schwachem Gaslicht oder in der Dunkelkammer bei hellgelbem Licht vorgenommen werden. Gedämpftes Tageslicht ist gefährlich (Schleierbildung).

Enthält die Sensibilisierung Eisenoxalat-Doppelsalze, welchen eine große Neigung zur Kristallbildung zukommt, so muß besonders bei Papieren mit nicht saugender, harter Oberfläche die Kristallisation verhindert werden. Würde man nämlich ein solches Papier in noch nassem Zustande zum Trocknen aufhängen, so würde es sich mit einer Unzahl kleiner glitzernder Kriställchen bedecken, die das Zustandekommen glatter Töne verhindern.

Man behandelt in diesem Falle die noch gleichmäßig nasse Oberfläche des Papiers mit einem breiten langhaarigen Pinsel, dem sogen. Vertreiber. Dieser wird in raschen kreisförmigen Bewegungen, unter leichtem Druck so lange über das Papier geführt, bis jeder Feuchtigkeitsglanz verschwunden ist und die Oberfläche ein gleichmäßig mattes Aussehen zeigt. Dann erst wird der Bogen getrocknet.

Auch bei Gegenwart von Arrow-root, Gummi oder Gelatine in der Sensibilisierung ist das Behandeln mit dem Vertreibpinsel notwendig. Diese Substanzen veranlassen nämlich das Entstehen zahlloser kleiner Luftbläschen, und da überdies der dicklichen Flüssigkeit die Neigung sich auszubreiten fehlt, so würde nach dem Trocknen jeder Pinselstrich sichtbar sein. (Hübl.)

Der so präparierte Bogen wird mittels Klammern oder Heftnägeln im dunkeln Raume aufgehängt, und sobald die Feuchtigkeit von der Oberfläche verschwunden ist, bei mäßiger Wärme (30—40 Grad C) in der Nähe eines Ofens oder in einem Trockenkasten scharf getrocknet.

Wird das Papier zu früh in der Wärme getrocknet, so bleibt die Sensibilisierungsflüssigkeit zu sehr auf der Oberfläche des

---

1) A. Lurz in Wien nahm ein Patent Nr. 135 472 (Allgem. Anzeiger f. Druckereien 1902, Nr. 45, S. 1673) zur Präparation von Platinpapier, indem er die für den Platinprozeß erforderlichen Substanzen mittels Walzen-Auftragvorrichtungen auf Papier auftrug und jede Schicht vor dem Auftragen der folgenden trocknete.

Er beabsichtigte dadurch, die empfindliche Schicht auf der Papieroberfläche zu erhalten und brillantere Kopien zu erzielen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Papieres und das Bild geht beim Entwickeln leicht herab. Bleibt das Papier hinwieder zu lange stehen, bevor es in der Wärme getrocknet wird, so sinkt die Sensibilisierungsflüssigkeit zu tief in die Papiermasse und das Bild erscheint dann flau, ohne satte Schwärzen. Als Regel kann man annehmen, daß der Trocknungsprozeß, vom beendigten Aufstreichen angefangen, nicht länger als $^1/_2$ bis 1 Stunde dauern darf.

Die Temperatur beim scharfen Trocknen soll die oben angegebenen Grenzen nicht überschreiten, da sonst eine partielle Reduktion des Eisensalzes auch bei Lichtabschluß stattfindet.

IV. Aufbewahrung der Platinpapiere.

Jedes Papier, welches Ferrioxalat enthält, verändert sich auch im Finstern allmählich von selbst, wenn Feuchtigkeit hinzutritt: es wird unter Bildung basischer Eisensalze bräunlich (Hübl). In vollkommen trockenem Zustande ist es wochen- oder monatelang haltbar, erfährt aber dann auch allmählich eine Veränderung, indem ein Teil des Ferrioxalates in Ferrooxalat übergeht[1]) und dann im Platinbilde einen grauen Ton (Schleier) erzeugt, welcher altes Platinpapier minderwertig resp. unverwendbar macht.

Noch zersetzlicher als die Papiere mit Ferrioxalat sind jene Platin-Auskopierpapiere mit Natriumferrioxalat.

Um das Platinpapier einige Monate lang aufzubewahren, schließt man sie in Büchsen von paraffiniertem Papier oder besser in Chlorkalzium-Trockenbüchsen ein und verschließt dieselben luftdicht (Anlegen eines Kautschukringes um den Deckelrand) oder verlötet sie.

Runde Trockenbüchsen (seltener kastenartige) sind häufig im Gebrauche (Abb. 24 und 25). Der Deckel *B* der Büchse *A* besteht aus zwei Teilen; der untere Teil *C*, welcher auf die Büchse aufgesteckt wird, enthält den siebartig durchlöcherten Einsatz *a*, worin das in Fließpapier eingewickelte vollkommen trockene Chlorkalzium oder Asbest, mit geschmolzenem Chlorkalzium getränkt, sich befindet; der obere Teil *D* dient zum Abschluß des Behälters *a*. In feuchten Lokalen wird es sich empfehlen, die Fugen *m n* durch darüber gestreifte Gummiringe luftdicht zu schließen.

---

1) Diese Reaktion wird durch Kaliumplatinchlorür befördert, indem dieses allmählich zu Chlorid umgewandelt und das Ferrisalz reduziert wird (Hübl).

Die Temperatur beim scharfen Trocknen soll die oben angegebenen Grenzen nicht überschreiten, da sonst eine partielle Reduktion des Eisensalzes auch bei Lichtabschluß stattfindet.

V. Verschiedene Methoden der Sensibilisierung und Entwicklung von Platinpapier.

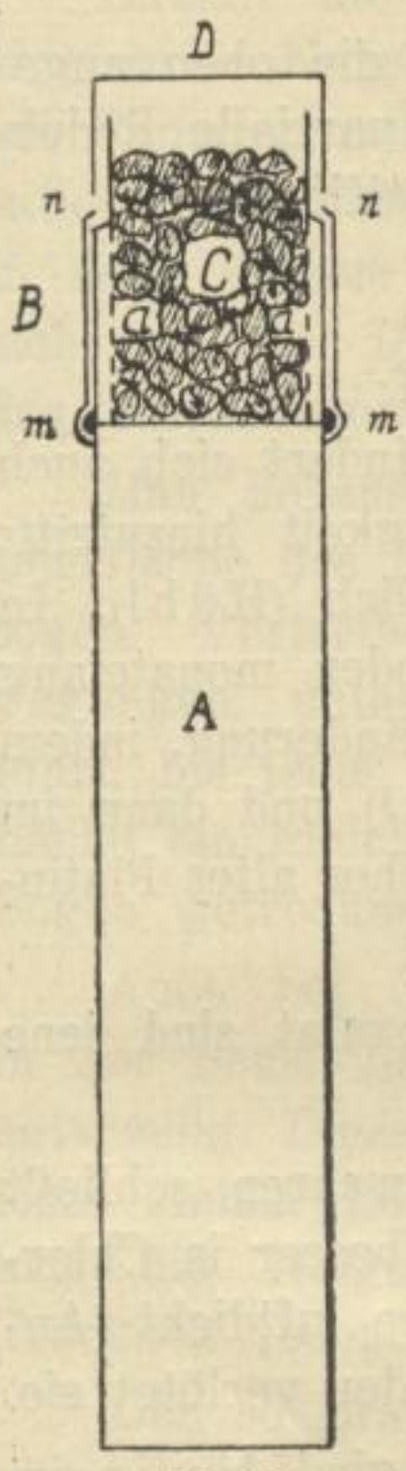


Abb. 24.

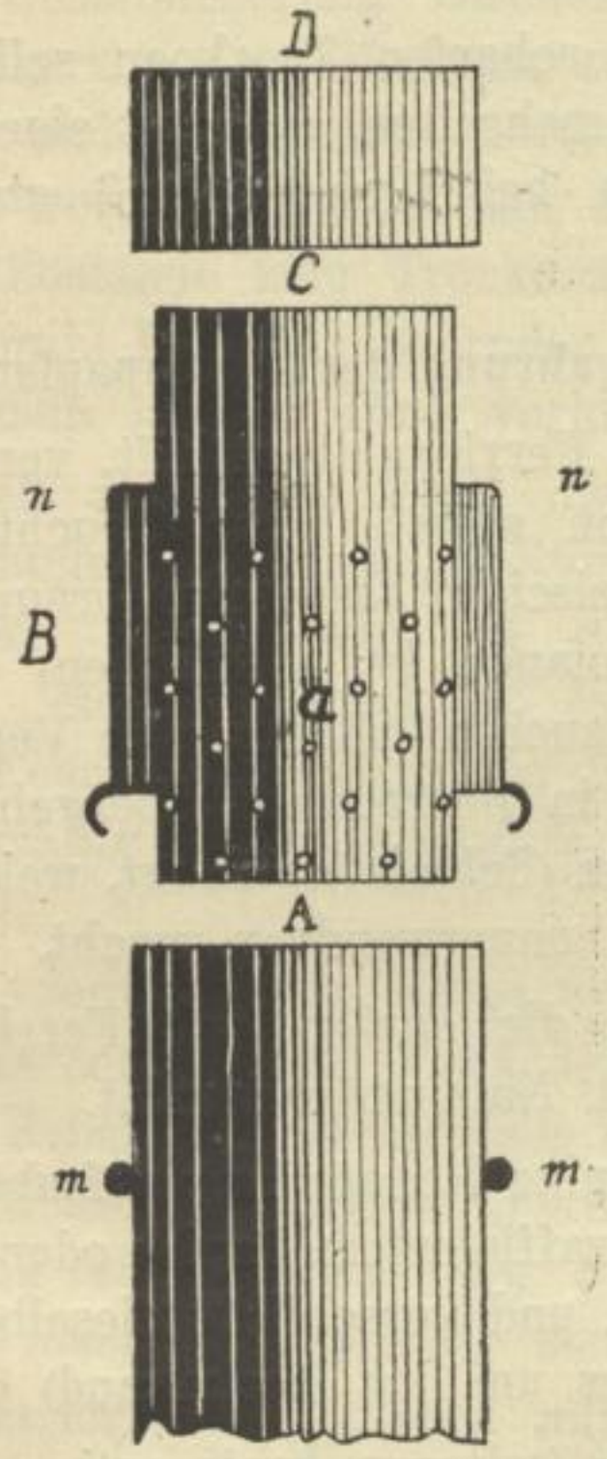


Abb. 25.

Trocken-Büchse.

Wie bereits zu Anfang dieses Kapitels erwähnt wurde, kennt man verschiedene Methoden der Sensibilisierung von Platinpapier, welche verschiedenartige Entwicklung verlangen.

1. Platin-Eisenpapier mit platinfreier Entwicklung. Es besteht der Hauptsache nach aus Kaliumplatinchlorür und Ferrioxalat. Je nach den Mischungsverhältnissen der sensiblen Schicht kann man das schwach ankopierte Bild mit heißer oder aber mit kalter Kaliumoxalat-Lösung entwickeln und unterscheidet die Unterabteilungen:

   A. Heiß-Entwicklungsprozeß und
   B. Kalt-Entwicklungsprozeß.

2. Eisenpapiere mit platinhaltigem Entwickler.
3. Platinpapier mit Selbstentwicklung in der Schicht (Auskopierpapier).

Alle diese Arten von Platinpapieren geben brauchbare Resultate und es läßt sich der Farbenton der Platinbilder durch gewisse Zusätze von blauschwarz bis braun variieren oder hinterher durch Tonungsprozeß verändern.

1. Darstellung von Platin-Eisenpapier mit platinfreier Entwicklung.

A. Platinpapier mit Heiß-Entwicklung.

Erste Methode zum Sensibilisieren des Papieres:

Die Sensibilisierungslösung besteht:

Für Negative, wie solche beim Silberdruck verwendet werden:

24 ccm Normal-Platinlösung (s. S. 125),
14 „ Normal-Ferrioxalatlösung (s. S. 126),
8 „ Chlorat-Eisenlösung (s. S. 127).

Für flaue Negative, Reproduktionen, Stiche usw.:

24 ccm Platinlösung,
22 „ Chlorat-Eisenlösung.

1 ccm dieser Lösungen genügt zur Präparation von ca. 350 qcm Papierfläche oder 10 ccm pro 1 Bogen Papier vom Formate 50×66 cm. Bei stärker saugendem Papier setzt man noch 4 ccm Wasser zu.

Zweite Methode zum Sensibilisieren des Papieres:

Man mischt 6 ccm Normal-Platinlösung, 9 ccm Ferrioxalatlösung (s. S. 126) und fügt 1—2 Tropfen einer Lösung von Natriumplatinchlorid (1:10) hinzu, welches letztere die Lichter rein weiß erhält; um kontrastreichere Kopien zu erzielen, setzt man dem Gemisch ca. 10 Tropfen Kaliumbichromat-Lösung (1:100) zu. Bei stärker saugendem Papiere werden noch 4 ccm Wasser zugesetzt.

15—20 ccm dieses Gemisches genügen zur Präparation von ca. 2 Bogen Papier vom Formate 50×66 cm. Gibt neutrale schwarze Bilder. Für blauschwarze Bilder wird 1 ccm einer Lösung von Oxalsäure-Gelatinelösung[1]) zugesetzt; ein kleiner Zusatz von Ammoniumoxalat unterstützt das Entstehen blauschwarzer Töne (Lainer[2]).

Bei stärker saugendem Papier setzt man dieser Mischung 4 ccm Wasser zu. Das Papier soll vor dem Sensibilisieren nicht zu trocken sein, es ist daher zweckmäßig, dasselbe zunächst einige Stunden in einen feuchten Raum zu legen.

Die Lösung wird mittels eines Borstenpinsels aufgetragen und dann das Papier bei 30—40 Grad scharf getrocknet.

Das sensibilisierte Papier muß in Chlorkalziumbüchsen aufbewahrt werden.

---

1) 2 g Gelatine, 20 ccm Wasser und 0,5 g Oxalsäure. (Hübl, Platindruck 1895, S. 76).

2) Phot. Korresp. 1893, S. 286 und 1894, S. 336.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Kopieren der Bilder.

Das Platinpapier erfordert, besonders bei trübem Wetter, eine viel kürzere Exposition als Zelloidinpapier. Das Bild erscheint in blaßbrauner Farbe und ist dann fertig kopiert, wenn auch die Lichtpartien in schwachen Tönen erscheinen. (Bei richtiger Kopierzeit sind die Einzelheiten in den Lichtern der Kopien nur sehr schwach sichtbar.) Eine genaue Abschätzung des Kopiergrades bietet mitunter auch dadurch Schwierigkeit, daß ein ganz geringer Grad von Feuchtigkeit die Kopie deutlicher hervortreten läßt. Um sicher zu gehen, empfiehlt es sich, ein Photometer anzuwenden, indem man vorerst auf einem schmalen Streifen des Platinpapieres, welches die größten Kontraste des Negativs überdeckt, Kopierproben anstellt.

Entwickeln der Bilder.

a) Für schwarze Töne. Als Entwicklungslösung dient eine auf zirka 80 Grad C erwärmte, mit Oxalsäure oder Zitronensäure stark angesäuerte[1]), kalt gesättigte Lösung (1:3) von neutralem Kaliumoxalat[2]). Das Bild wird mit derselben übergossen. — Reichlich belichtete Kopien können in einer kalten wässerigen Oxalatlösung hervorgerufen werden[3]). Höhere Temperatur des Entwicklers bewirkt rascheres und tieferes Schwärzen der Bildstellen, weshalb bei dieser Art von Platin-Entwicklung die Warm-Entwicklung bevorzugt wird.

Man gießt die heiße Lösung reichlich über das auf den Boden einer schräg gehaltenen Tasse gelegte, schwach ankopierte Platinbild; die Entwicklung erfolgt plötzlich und wird durch Eintauchen in ein Salzsäurebad gehemmt (s. u.). Diese Methode ist besser als Schwimmenlassen (Schicht nach unten) auf einer Entwickler-

---

1) Säurezusatz ist nicht unbedingt nötig; er wirkt dem Gelbwerden der Papiere durch Eisenverbindungen entgegen.

2) Auch Natriumazetat (mit etwas Oxalsäure versetzt) oder Natriumzitrat entwickeln das Platinbild (Pizzighelli und Hübl); ebenso kalte Natriumkarbonatlösung (Cox 1886).

Bartlett gebraucht eine gesättigte Lösung von Natriumkarbonat, die mit dem gleichen Volumen Wasser gemischt, der man $^1/_8$ seiner Menge gesättigte Alaunlösung zugesetzt hat. Journ. Frankl. Inst. 1909, Bd. 167. „Chem. Ztg." 1909, (Repert. S. 296. Eders Jahrb. 1910, S. 531.

3) Mallmann und Scolik (Phot. Rundschau 1887, S. 157); Liebig Eders Jahrb. f. Phot. 1888, S. 338). Die Temperatur des Entwicklers ist für den Farbenton von Einfluß. Heißer Oxalatentwickler gibt mehr bräunliche, kalter mehr blauschwarze Nuancen (Lainer).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lösung, weil man in ersterem Falle den Fortgang der Entwicklung besser kontrollieren kann.

Als Verzögerer bei diesem Entwicklungsprozeß wirkt der Zusatz oxydierender Substanzen zum Kaliumoxalat (z. B. unterchlorigsaures Kali, Kaliumbichromat): Chlorsalze verhindern das Zustandekommen intensiver Schwärze; Natriumsulfit verhindert die entwickelnde Kraft der Oxalatentwicklung gänzlich, weil nicht reduzierbares Platinsulfit entsteht. (Hübl.)

Ein Zusatz von Ammoniumpersulfat[1]) (z. B. ein Teil fünfprozentiger Ammoniumpersulfatlösung auf 2—10 Teile Kaliumoxalatlösung wirkt zur Entwicklung von Platindrucken nach dünnen Negativen sehr günstig, denn es wirkt verzögernd auf Halbtöne und Schatten, ohne die Gradation zu verkürzen, und gibt deshalb harmonische Abdrücke.

Bei Zusatz von Kaliumbichromat werden die Bilder kontrastreicher, ja auch hart.

Zusatz von Zinkoxalat (2 Teile zu 4 Teile Kaliumoxalat) empfiehlt Jacoby[2]) zur Erzielung von warmschwarzen Tönen und absolut reinen Weißen. Falls das Braun des mit Zinkoxalat gesättigten Entwicklers zu kräftig erscheint, wird der Zusatz reduziert, es empfiehlt sich, keine zu harten Negative, resp. ein Platinpapier von mäßigem Brillanzgrad zu verwenden.

Die Färbung der Platinotypien ist im allgemeinen abhängig von der Leimung des Rohpapieres, der Nachleimung, der Zusammensetzung der Sensibilisierung wie auch vom Entwickler und der Temperatur desselben.

b. Braune Töne mittels Quecksilbersalzen: Ein Zusatz von Quecksilberchlorid zum Kaliumoxalatentwickler bewirkt das Entstehen von braunen Tönen. Bei Benutzung von Entwicklern mit wechselnden Mengen von Quecksilber lassen sich verschiedene Nuancen von Warmschwarz bis Sepia erzielen. Eine Entwicklerlösung ist wie folgend: Es werden der zum Entwickeln dienenden konzentrierten Kaliumoxalatlösung $^1/_2$—1proz. Quecksilberchlorid zugesetzt, z. B. 300 Teile Kaliumoxalat, 1000 Teile Wasser und 5 Teile Quecksilberchlorid gelöst in 100 ccm heißem Wasser. Die Oxalatlösung wird auf 80 Grad C. erwärmt und dann die Quecksilberlösung zugefügt. Der quecksilberhaltige Entwickler muß immer frisch bereitet werden.

---

1) A. P. Smitts, „Phot. Mitt.“, Bd. 34, S. 292. Eders Jahrb. 1899, S. 573.
2) Eders Jahrb. 1906, S. 140.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zusätze von Kupferchlorid und Bleiazetat wirken günstig für die Tonung, ebenso günstig wirkt Zusatz von Zitronensäure oder Oxalsäure (Hübl).

Zum Entwickeln von sepiabraunen Tönen leistet die Instonsche Formel[1]) gute Dienste. Man löst A. 1 Teil Kaliumoxalat in 7 Teilen Wasser, B. zitronensaures Kali 5 g, Zitronensäure 8 g, Quecksilberchlorid 3 g in 210 ccm Wasser. Die Lösungen werden separat hergestellt und zum Gebrauch bei gewöhnlicher Temperatur zu gleichen Teilen gemischt. Das Bad kann auch warm verwendet werden. Der Entwickler gibt ein schönes Sepiabraun; je nachdem man von der Lösung B. mehr oder weniger zusetzt, lassen sich alle zwischen hellem Goldbraun und Warmschwarz liegend Töne erzielen.

Jacoby[2]) beobachtete, daß ein Zusatz von einbasisch phosphorsaurem Ammon ($NH_4H_2PO_4$) zur Kaliumoxalatlösung das Entstehen lebhafter und feuriger Sepiatöne besonders begünstigt. Auch ein Zusatz von ein wenig Kupfervitriol wirkt günstig: z. B. Wasser 1000 Teile, Kaliumoxalat 200 Teile, einbasisch phosphorsaures Ammon 50 Teile, Kupfervitriol 2 Teile. Sepiadrucke sollten unbedingt 5 Minuten lang im Entwickler belassen werden. Zu früh herausgenommene gehen im Fixierbad stark zurück, ein Zeichen dafür, daß das zunächst hervorschießende Sepiabild im Entwickler noch eine weitere chemische Umwandlung erfährt.

Nach Hübl wirkt ein Gemisch von Kaliumoxalat mit Phosphat (s. S. 142) besser auf die Entstehung von sepiabraunen Platinbildern, namentlich wenn man das Quecksilberchlorid gleich von vornherein der Platinpräparation der Papiere zusetzt (4 ccm Normal-Platinlösung, 6 ccm Normal-Ferrioxalatlösung, 1 ccm Quecksilberchlorid (1:20), 2 Tropfen Natriumplatinchloridlösung (1:10) und, falls man sehr rauhes Papier verwendet, noch 4 ccm Wasser[3]). Für solches Papier kann der Entwickler frei von Quecksilber sein, z. B. 100 Teile Kaliumoxalat, 50 Teile Kaliumphosphat, 20 Teile Zitronensäure, 10 Teile Chlorkalium, 1000 Teile Wasser; Temperatur 70° C. — Mit diesem Entwickler kann auch gewöhnliches Heiß-Entwicklungspapier (s. S. 133 u. 138) mit brauner Farbe

---

1) Phot. Journ. Bd. 44, 1904, S. 36. Eders Jahrb. 1905, S. 450.

2) Eders Jahrb. 1906, S. 140.

3) Eine andere Formel gab A. Lainer (Phot. Korresp., 1893 S. 325): 6 Teile Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 6), 2,5 Teile Normal-Eisenlösung (S. 217), 3 Teile Normal-Eisenchloratlösung (S. 218) und 1,2 Teile kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

entwickelt werden, wenn man ersterem 1 Proz. Quecksilberchlorid zusetzt und bei 80° C entwickelt.

Fixierung und Wässern der Platinbilder.

Das Fixieren der Platinbilder erfolgt in der Regel in einer verdünnten Salzsäurelösung: die Bilder werden nach dem Entwickeln in eine Lösung von 1 Teil Salzsäure in 80 Teile Wasser gebracht und einige Minuten darin belassen. Die Salzsäurelösung wird zwei- bis dreimal gewechselt, bis die Papierschicht die gelbe Färbung (Eisen- und Platinsalz) verloren hat, und schließlich 1 bis 2 Stunden in fließendem Wasser gewaschen.

Ältere Platindrucke zeigen fast immer einen mehr oder weniger gelblichen Stich in den Lichtern. Je rauher das Rohpapier, desto intensiver die Gelbfärbung. Diese Gelbfärbung beruht nun teilweise auf einer allmählichen Zersetzung der Bläuung des Rohpapiers durch das Licht, in der Hauptsache jedoch, daß geringe Mengen von Platinsalzen zurückbleiben, welche ein Vergilben der Weißen verursachen [1]). Wird die Salzsäurelösung konzentrierter angewandt oder läßt man sie möglichst lange einwirken, so zerstört man nur die Leimung des Papiers. Nun werden in Salzsäure gut fixierte Bilder noch wesentlich weißer, wenn man in Lösungen von fettsauren Alkalien nachbadet [2]): z. B. in Kaliumoxalatlösung, also im Entwickler selbst. Als vorzügliche Fixiermittel erwiesen sich die Ammoniumverbindungen, und zwar speziell das oxalsaure Ammon [3]).

Da dasselbe jedoch als schwacher Entwickler wirkt, so ist es vorteilhafter, das entwickelte Bild zunächst in gewöhnlicher Weise mit Salzsäure zu behandeln, um jede Überentwicklung zu vermeiden, dann etwas zu waschen, und dann schließlich 15 Minuten lang in fünfprozentiger Ammoniumoxalatlösung (mit destilliertem Wasser zu bereiten) völlig auszufixieren.

Wenn auch die Ammoniumoxalatlösung nicht alle Platinreste zu entfernen vermag, so erhält man doch wesentlich schönere Weißen als bei der üblichen Salzsäuremethode, und ist jedenfalls die kombinierte Fixierung mit Salzsäure und Ammoniumoxalat vorzuziehen.

---

1) Daß basische Eisensalze die Ursache der Gelbfärbung seien, wie öfters in der Fachliteratur angegeben, kann durch folgenden Versuch widerlegt werden: wenn man von zwei Papierstücken das eine mit Bleieisenlösung für kalte Entwicklung, das andere mit Kaliumplatinchlorür überzieht, so wird sich ersteres noch nach Wochen absolut klar in Salzsäure ausfixieren lassen, während letzteres auch bei vorsichtigster Aufbewahrung in Chlorkalziumbüchse schon nach kurzer Zeit gelb gefärbt wird und nach Monaten tief braungelb ist. Jacoby, Eders Jahrb. 1901, S. 48.

2) Ommeganck empfiehlt das Ammoniumtartrat. Eders Jahrb. 1897, S. 441.

3) Jacoby, Eders Jahrb. 1901. Ebs. Bull. de l' Assoc. Belge; Phot. Rundschau 1902, S. 100.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sepia-Platinpapier mittels Palladiumsalzen[1]) und heißer Entwicklung.

Man mischt 5 ccm Kalium-Platinchlorürlösung (1:6), 12 ccm Normal-Ferrioxalatlösung, 5 ccm Kalium-Palladiumchlorürlösung (1:6), 10—20 Tropfen Natriumplatinchloridlösung (1:10), 10 bis 15 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1:20) und 5 ccm Wasser. — Es wird mit warmer Kaliumoxalatlösung (s. S. 134) entwickelt.

Die Farbennuance ist etwas anders als bei den nur mittels Quecksilbersalzen erzielten, soeben beschriebenen braunen Platinbildern.

Sepia-Platin-Papiere, welche mit Quecksilber in der Schicht hergestellt sind, erlauben nur einen geringen Spielraum der Tonfärbung, während bei Benutzung von Entwicklern mit wechselnden Mengen von Quecksilber sich nach Belieben verschiedene Tonnuancen erzielen lassen. Die bei der heißen Entwicklung leicht eintretenden Doppeltöne, indem die Lichter Sepiafärbung zeigen, werden bei einem Verfahren, das R. Jacoby[2]) ausarbeitete, vermieden und auch zugleich eine günstige Entwicklungsform erzielt. Eine geringe Menge von Bromkalium, der Sensibilisierung zugesetzt, erwies sich als sehr vorteilhaft für die Schönheit und Gleichmäßigkeit des Sepiatones, Steigerung des Bromkaliumquantums erhöht die Brillanz des Bildes. Für die Kraft des Druckes ist die Anwesenheit von Blei günstig, für die Schönheit des Tones eine Spur von Palladium.

Ein Bogen gut vorgeleimten Platinrohstoffes wird mit folgender Mischung bestrichen:

3,5 ccm Kaliumplatinchlorürlösung 1:7,
3,5 ccm Blei-Eisenlösung nach v. Hübl (s. S. 126),
3,5 ccm Normaleisenlösung nach v. Hübl (s. S. 139),
2,0 ccm Bromkaliumlösung 1:8,
3 Tropfen Kaliumpalladiumchlorürlösung 1:10.

Belichtet wird, bis die Halbtöne deutlich sichtbar sind. Zur Entwicklung wird eine Kaliumoxalatlösung 1:7 angewandt, der je nach dem gewünschten Tone wechselnde Mengen von quecksilberhaltiger Sepialösung zugesetzt werden (der Entwickler wird auf 80 bis 100° C erhitzt und dann abgekühlt). Die Zusammenstellung des Entwicklers ist folgende:

---

1) Kaliumpalladiumchlorür (PdKCl) bildet bräunliche, in Wasser lösliche Kristalle.

2) Phot. Korresp. 1918, S. 193.

für warmbraune Töne	für Sepia
200 ccm Wasser	200 ccm Wasser
30 ccm Kaliumoxalat	30 ccm Kaliumoxalat
50 ccm Sepialösung	100 ccm Sepialösung.

Alle Operationen sind in stark gedämpftem Tageslicht vorzunehmen.

Die Sepialösung wird wie folgt zubereitet: In einem Literkolben werden 180 g Zitronensäure in 300 ccm Wasser gelöst und nach und nach 120 g wasserfreie Soda zugesetzt, nach Aufhören der stürmischen Kohlensäurebildung erhitze man auf dem Wasserbad. Dann löse man unter Schütteln und Erwärmen nacheinander darin 21 g Chlorammonium, 54 g pulverisiertes Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) und 2 g Kupfervitriol. Die erkaltete Flüssigkeit wird nach einigen Stunden von den Ausscheidungen abgegossen. In brauner Flasche aufbewahrt ist die Lösung vollständig haltbar.

Platinpapier mit kalter Entwicklung.

Jedes reichlich belichtete Heiß-Entwicklungs-Platinpapier läßt sich auch mit konzentrierter kalter Kaliumoxalatlösung schön entwickeln. Gewiße Zusätze zu der sensiblen Schicht (z. B. Bleioxalat, Ammoniumferrioxalat), oder zum Entwickler (z. B. Kaliumphosphat[1]) befördern die Entstehung kräftiger Kopien beim Kalt-Entwicklungsprozeß.

Das Kalt-Entwicklungspapier mit gewöhnlichem Kaliumoxalat-Entwickler (zuerst von Willis 1892 auf den Markt gebracht[2]) hat besonders große Verbreitung gefunden.

Untersuchungen zur Herstellung von Kalt-Entwicklungspapier rühren von Prof. A. Lainer[3]) und A. Hübl[4]) her.

Erste Methode (mit platinfreiem Entwickler).

Die Papiere werden mit einer Lösung von 8 g Gelatine in 400 ccm Wasser und Zusatz von 1 g Alaun vorpräpariert (Überstreichen mit einem Schwamm) und dann mit folgender Platin-Blei-Eisenlösung bestrichen.

Darstellung der Blei-Eisenlösung (Hübl). Man löst in je 100 ccm der normalen Ferrioxalatlösung 1 g trockenes oxalsaures Blei (hergestellt durch Fällen von 10 g Bleizucker gelöst in

---

1) Willis, Eders Jahrb. 1892, S. 449.
2) Eders Jahrb. 1892, S. 486; 1893, S. 436.
3) Eders Jahrb. 1895, S. 287.
4) Hübl, Die Platinotypie. Halle 1895.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

100 ccm Wasser durch Zusatz von 4 g Oxalsäure, welche zuvor in Wasser gelöst wurde) auf.

Die Platin-Blei-Eisenlösung wird durch Mischen von 6 ccm Blei-Eisenlösung, 4 ccm Kalium-Platinchlorürlösung (1:6) und eventuell (wenn das Papier stark saugt) 2—3 ccm Wasser und Zusatz von 15 bis 20 Tropfen Kaliumbichromatlösung (1:100) hergestellt. (Für dichte Negative ist weniger Chromat besser, weil sonst die Bilder hart werden, z. B. die Hälfte).

Damit bestreicht man die gelatinierten Papiere, trocknet, belichtet und entwickelt mit einer kalt gesättigten Lösung von neutralem, oxalsaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (nicht selten ist eine Temperatur von 20—30° C günstiger). Am besten ist das Aufstreichen dieses Entwicklers mit einem breiten Pinsel auf das (auf ein Brett gespannte) Papier. Glyzerin wirkt hemmend, was beim Auftragen des Entwicklers mit dem Pinsel von Wert sein kann (z. B. Zusatz von $^1/_2$ bis gleichem Teil Glyzerin zur Kaliumoxalatlösung[1]) oder Anwendung eines Gemisches von 20 g Kaliumoxalat, 60 ccm Wasser und 12 ccm Glyzerin[2]).

Stark überkopierte Bilder kann man retten, wenn man die mit Glyzerin und Wasser gemischte Kaliumoxalatlösung anwendet.

Den gebrauchten Entwickler soll man aufheben und durch Zusatz von frischem Entwickler ergänzen, die Kopien entwickeln so bedeutend brillanter zufolge der gelösten Platinsalze[3]) in der Entwicklerlösung.

Allzu kontrastreiche Kopien kann man ausgleichend (weicher) entwickeln, wenn man die dunkel kopierten Kopien mit etwas Glyzerin bestreicht, die schwach kopierten Stellen mit heißer Kaliumoxalatlösung vorentwickelt und dann erst fertig entwickelt. R. Rapp[4]) empfiehlt den etwas überkopierten Platindruck mit Glyzerin gleichmäßig zu bestreichen, der Überschuß von Glyzerin wird mittels eines Pinsels wieder abgenommen und der Druck hierauf mit Filtrierpapier so lange abgetupft, bis er nur mehr feucht glänzt.

Sodann wird mit verdünnter und konzentrierter Oxalatlösung entwickelt, indem man mit flachen oder auch mit kleineren Pinseln die Lösungen nach Bedarf aufträgt. Will man die Entwicklung

---

1) Maes, Eders Jahrb. 1894, S. 436.

2) Gaedicke, Platinverfahren 1897, S. 52.

3) Zur Rückgewinnung des Platins versetzt man je 100 ccm der Entwicklerlösung mit 25 ccm konzentrierter Eisenvitriollösung und kocht, wodurch metallisches Platin ausfällt.

4) Eders Jahrb. 1902, S. 603.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

unterbrechen, so läßt sich dies durch Bestreichen der betreffenden Stellen mit Glyzerin erreichen. Auch lassen sich bei dieser Methode Sepiadrucke wie auch Bilder in zwei Farbtönen herstellen, indem man einen Teil des Druckes mit einer Oxalatlösung, der man $^1/_2$—1 Proz. Quecksilberchlorid zugesetzt hat, braun und den anderen Teil des Druckes schwarz (also ohne Quecksilberzusatz) entwickelt.

Für blauschwarze Platindrucke wird Oxalatphosphat empfohlen: 480 ccm Wasser, 40 g Kaliumoxalat, 8 g Kaliumphosphat und 1 g Kaliumsulfat (Jacoby)[1]; Vermehrung des Kaliumoxalats aufs dreifache erhöht die Energie.

Um sepia-rotbraune Töne zu erhalten, empfiehlt P. Smith[2]) folgenden 80 bis 85° C warmen Entwickler: 3 Teile einer Lösung von Kaliumoxalat (1:4), 1 Teil einer Lösung von Kupferchlorid (1:30), 1 Teil Quecksilberchloridlösung (1:16) und einen Teil einer Bleiazetatlösung (1:60).

Die Vollendung der Bilder im Salzsäurebad erfolgt so, wie im vorhergehenden beschrieben ist.

Zweite Methode zur Herstellung von Kalt-Entwicklungspapier (besonders für Strichreproduktionen) mit Platin im Entwickler.

Die Platinotypie mit kalten, platinhaltigen Entwicklern wurde von Willis (1888) eingeführt[3]). Diese Methode besteht darin, daß man wenig Platinsalz in die sensible Papierschicht gibt, den restlichen Teil desselben in den Entwickler bringt und durch Zusatz von orthophosphorsaurem Kali zum Kaliumoxalat die Entwicklung befördert. Das Verfahren steht wenig in Anwendung; für Strichreproduktionen wurde es von A. v. Hübl ausgearbeitet und es bewährt sich.

Die Papiere werden mit Arrow-root vorpräpariert (s. S. 129) und dann mit folgender Platin-Blei-Eisenlösung bestrichen. — Die Präparationsflüssigkeit wird durch Mischen von 10 ccm Blei-Eisenlösung mit 1 ccm Kalium-Platinchlorürlösung hergestellt; für weiche, wenig gedeckte Negative mischt man 10 ccm Blei-Eisenlösung (s. S. 139), 0,6 ccm Kalium-Platinchlorürlösung (1:6) und 0,8 ccm Natrium-Platinchloridlösung (1:10), welch letztere jedoch zuletzt gesondert zugesetzt werden muß; für kleine, weiche Negative mischt man 10 ccm Blei-Eisenlösung mit 1,6 ccm Natrium-Platin-

1) Gaedicke, Platinverfahren, 1897, S. 52.
2) Phot. News 1897, S. 214. Eders Jahrb. 1898, S. 445.
3) Eders Jahrb. 1891, S. 524.

chloridlösung (1:10). — Vermehrung (Verdopplung) des Natrium-Platinchlorids bewirkt Vermehrung der Kontraste der Bilder und Entstehung tieferer Schwärzen. Man kann diese Präparationsflüssigkeit noch mit der Hälfte Wasser verdünnen und auch den Platingehalt auf die Hälfte herabsetzen. — Als Entwickler dient: 1 ccm Kalium-Platinchlorürlösung (1:6) und 10—20 ccm einer Lösung von Oxalatphosphatlösung (hergestellt aus 100 Teilen Kaliumoxalat, 50 Teilen phosphorsaurem Kali und 1000 Teilen Wasser) und 2 ccm Glyzerin. Der Entwickler wird mittels eines Pinsels aufgetragen (Hübl).

Das Fixieren erfolgt mit Salzsäure, wie auf S. 137 angegeben wurde.

Platindrucke mit glänzender Oberfläche.

Es erscheint angebracht, glänzende Platinbilder herzustellen, um von schwach gedeckten Negativen kräftige Bilder zu erzielen, die in den Schattenpartien genügend Zeichnung aufweisen. Hübl[1]) wählt als Glanzschicht Gelatine, welche auf geeignetes Zeichenpapier oder Aquarellpapier als 5proz. Lösung so reichlich aufgetragen wird, daß eine ziemlich dicke Gelatineschicht entsteht, so daß das Bild nicht mehr auf der Papierfaser, sondern lediglich auf der Gelatine entsteht.

Eine Härtung der Gelatine ist nicht notwendig.

Die Sensibilisierung muß rasch und sehr satt aufgetragen werden, um Streifen zu vermeiden, besser ist es, zweimaliges Auftragen vorzunehmen, da sich so leichter eventuell entstehende Streifen ausgleichen lassen. Der Glanz des Papieres hängt von der Behandlung desselben ab: wird es noch feucht in den Trockenkasten gebracht, so trocknet es glänzend ein, läßt man bei gewöhnlicher Temperatur trocknen, so erhält es nur einen matten Glanz.

Wird heiß entwickelt, so entsteht immer Hochglanz.

Wird der Auskopierprozeß[2]) angewandt, so sind die Bilder nach dem Wässern noch feucht an einen warmen Ort zu bringen, so daß die Schicht leicht erweicht und die Oberfläche glänzend eintrocknet. Nachträgliches Überziehen[3]) mit einem Lack (Dammar- oder Sandarak-Lack) verleiht den Drucken Hochglanz.

---

1) Phot. Korresp. 1903, S. 351.

2) Raimund Rapp, Eders Jahrb. 1904, S. 34.

3) Chapman Jones empfiehlt das Wachsen der Platindrucke (Einreiben mit Glanzwachs, Cerat), welches die Tiefe der Schatten vermehre. Brit. Journ. Phot. Almanac 1899, S. 695. Ref. Eders Jahrb. 1899, S. 573. Besonders gute Resultate

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Um glänzende Bilder zu erzielen, trägt L. A. Ebert[1]) die Platinpräparation auf das einfache oder doppelte (Pigmentdruck-)[2]) Übertragpapier auf.

Platinpapier mit Selbstentwicklung (Auskopierpapier).

Pizzighelli machte im Jahre 1887 Versuche zur Erlangung von Platinbildern direkt im Kopierrahmen, wobei also die Reduktion des Platinsalzes schon ganz oder wenigstens zum größeren Teil im Kopierrahmen stattfindet, und ist hierbei zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt.

Das Prinzip des Verfahrens besteht in folgendem: Wenn man zur Sensibilisierungslösung Kaliumoxalat oder Natrium- oder Ammoniumoxalat hinzufügt, welche sonst zur Entwicklung benutzt werden, so werden dieselben während des Kopierens, unter Einfluß der Luftfeuchtigkeit, an jenen Stellen, an welchen eine Lichtwirkung stattfindet, eine Reduktion des Platinsalzes zu metallischem Platin bewirken. Man kann gleich von vornherein die Doppelsalze von Ferrioxalat mit den genannten Oxalaten benutzen.

Pizzighelli gibt dem Natriumferrioxalat den Vorzug vor dem Ammonium-Doppelsalz, weil letzteres weniger brillante und mehr bläuliche Kopien gibt. Das Kalium-Doppelsalz ist zu wenig empfindlich und zu schwer löslich.

Pizzighelli beschreibt mehrere Methoden der Präparation[3]), von welchen wir hier nur eine anführen. Pizzighelli fügte Gummi und Glyzerin der Papierpräparation zu; das letztere hat den Zweck, die zur Bildentwicklung nötige Feuchtigkeit leichter in die Papierschicht zu bringen.

Die empfindliche Mischung besteht aus:

A. { Kaliumplatinchlorür . . . . . 10 g,
destilliertes Wasser . . . . . 60 ccm.

---

soll nach Wightman eine Mischung von 78 Teilen weißem Wachs, 42 Teilen Elemiharz, 84 Teilen Benzol, 96 Teilen Alkohol und 3 Teilen Lavendelöl (im Wasserbade erwärmt) geben. Diese Masse erstarrt nach dem Erkalten zu einer Paste, welche auf das Platinbild dünn aufgerieben wird; es gewinnt sehr an Tiefe und glänzt kaum merkbar (Amat. Photographer 1897, S. 459; ref. Apollo 1898, S. 27. Phot. Rundschau 1897, S. 384. Eders Jahrb. 1898, S. 446).

1) Eders Jahrb. 1904, S. 522. Phot. Korresp. 1904, S. 3.

2) S. Bd. 4 — 2. Teil dieses Handbuchs — S. 69.

3) Phot. Korresp. 1887. Eders Jahrbuch f. Phot. 1888, S. 335. — Neuere Vorschriften Pizzighellis (Eders Jahrbuch f. Phot. 1892, S. 42).

B.	Ammoniumferrioxalat	40 g,
	Gummiarabikum gepulv.	40 g,
	Kaliumoxalatlösung (5:100)	100 ccm,
	Glyzerin	3 ccm.
C.	Eisengummilösung B	100 ccm,
	Kaliumchloratlösung (1:20)	8 ccm.
D.	Quecksilberchloridlösung (1:100) . .	20 ccm,
	Kaliumoxalatlösung (5:100)	40 ccm,
	Gummiarabikum gepulv.	24 g,
	Glyzerin	2 ccm.

Lösungen C und D sind lichtempfindlich, müssen daher im Dunkeln aufbewahrt werden.

Lösung B wird in der Weise hergestellt, daß man die Kaliumoxalatlösung auf ca. 40—50° C erwärmt, darin dann das Ferrisalz und das Glyzerin löst und die warme Lösung zu dem in einer Reibschale befindlichen Gummi unter Umrühren nach und nach zufügt. Man verreibt eine Zeitlang und läßt dann die Mischung durch einige Stunden stehen, damit sich etwa zusammengeballte und ungelöste Gummiteilchen vollkommen lösen können. Man verreibt dann noch gut und seiht die Lösung durch ein reines Tuch in eine weithalsige Flasche. Die dickflüssige Lösung ist trübe und von grüner Farbe.

Mit der Zeit bildet sich ein feiner Niederschlag, der vor dem Gebrauche gut aufgerührt wird. Auch diese Lösung ist lichtempfindlich.

Zur Präparation des mit Arrow-root vorpräparierten Papieres werden die Lösungen in folgenden Verhältnissen gemischt:

Für schwarze Bilder und Negative mittlerer Dichte:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45×48 cm.
Gummieisenlösung B	6 „	
Gummichlorateisenlösung C	2 „	
Zusammen	13 ccm	

Für sepiabraune Bilder:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45×58 cm.
Gummichlorateisenlösung C . . .	4 „	
Gummiquecksilberchloridlösung D	4 „	
Zusammen	13 ccm	

Nicht völlig auskopierte Bilder kann man mit einer kalten 5proz. Lösung von Kaliumoxalat oder Soda fertig entwickeln.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zur Fixierung werden die Platindrucke wie bei der vorigen Methode mit Salzsäure behandelt und gewaschen.

Eine andere gute Vorschrift rührt von A. v. Hübl her: 4 ccm Kaliumplatinchlorürlösung (1:6), 6 ccm Natriumferrioxalatlösung (1:2), 4 ccm Gummiarabikumlösung (1:2) und (für weiche Matrizen) 3—10 Tropfen Natriumplatinchloridlösung (1:10) oder ebensoviel Kaliumbichromatlösung (1:100). Die Mischung wird auf Papier aufgetragen und mittels des Vertreibpinsels so lange behandelt, bis die Oberfläche matt erscheint.

Das Auskopieren ist nur bei einem bestimmten Feuchtigkeitsgrad möglich[1]), weshalb man das Papier durch 1—2 Minuten in einer Kiste, welche eine Schale mit 40° C warmem Wasser enthält, feucht werden läßt. A. v. Hübl legt das aus der Chlorkalziumbüchse entnommene Platinpapier zwischen feuchtes (nicht nasses) Filtrierpapier 2—5 Minuten, bis es schmiegsam geworden ist. Dann wird es in den Kopierrahmen eingelegt, dem Lichte ausgesetzt, bis die tiefsten Schatten dunkelgrau erscheinen. Man öffnet den Kopierrahmen zur Hälfte, haucht darauf, wobei die Halbschatten rasch hervortreten (das Negativ muß durch Vorhalten eines Blattes Papier vor dem Hauch geschützt werden). Ist die Kopierdauer erreicht, so befeuchtet man die Kopie mittels eines Schwammes von hinten, legt sie zwischen feuchtes Fließpapier, wobei binnen ca. $^1/_4$ Stunde das Bild erscheint und in verdünnter Salzsäure (1:80, s. S. 137) fixiert wird. Unterbelichtete Kopien werden über Dämpfe von heißem Wasser gehalten (Hübl).

Für Sepiabilder empfiehlt A. v. Hübl eine Mischung von 4 ccm Normal-Kaliumplatinchlorürlösung (1:6), 6 ccm Natrium-Ferrioxalatlösung (1:2)) und 1 ccm Kaliumpalladiumchlorür (1:8). Damit wird das mit Arrow-root vorpräparierte Papier überzogen, getrocknet und rasch verarbeitet, denn es hält sich auch in Chlorkalziumbüchsen nur kurze Zeit brauchbar. Die Kopie ist sehr schwach sichtbar, so daß man mittels Photometers kopieren muß; als Entwickler dienen heiße Wasserdämpfe oder Befeuchten des Bildes von der Rückseite mit Wasser und Legen zwischen Filtrierpapier.

VI. Palladiumpapier.

Beim Palladiumdruck wird das Platinsalz der Platinotypie durch das analoge Palladiumsalz (Kaliumpalladiumchlorür) K_2PdCl_4 ersetzt.

1) P. Cembrano (Phot. Wochenbl. 1888, S. 397); Lewinsohn (Phot. Rundschau 1894, S. 72); Hübl, Platindruck 1895, S. 106.

In der gleichen Weise, wie man Platinpapier für kalte Entwicklung herstellt, kann man mittels Kaliumpalladiumchlorür und einer bleioxalathaltigen, mit Kaliumoxalat versetzten Ferrioxalatlösung ein Palladiumpapier herstellen.

Jedoch was Schönheit und Ton anbelangt, erzielt man nicht die gleich guten Resultate wie mit Platinpapier. Der Ton ist bräunlichschwarz mit einem Stich ins Gelb in den Lichtern, auch solarisieren die Tiefen leichter als beim Platinpapier. Eine Verbesserung von Ton und Tiefen erzielte Jacoby[1]) durch kräftige Vorleimung des Papieres, eine härtere Sensibilisierung durch Zusatz von Natriumplatinchorid statt Kaliumchlorat, Erhöhung des Bleigehalts der Eisenlösung und Zusatz einer mäßigen Menge von einbasisch phosphorsaurem Ammon, wodurch der Doppelton aufgehoben wird. Viel Phosphat macht den Ton gelb, während kleine Quanten angenehmes Schwarzbraun ergeben.

Man bereite folgende Vorratslösungen:

I. 100 ccm Normalferrioxalatlösung (s. S. 127),
   0,8 g Bleioxalat,
   2,5 g einbasisch phosphorsaures Ammon.
II. Kaliumpalladiumchlorürlösung 1:10.
III. Natriumplatinchloridlösung 1:10.

Für einen Bogen 50:60 cm mischt man von Lösung I 8 ccm, von Lösung II 7 ccm, von Lösung III 10—15 ccm, je nach dem Charakter des Negativs.

Die weitere Behandlung als Präparieren, Kopieren, Entwickeln und Fixieren ist dieselbe wie beim Platindruck.

Sepiapalladiumpapier.

Für die Vorleimung des Rohpapieres ist eine 1proz. Agarlösung am geeignetsten (mit Dachshaarpinsel bearbeiten, bis aller Glanz verschwunden), vorteilhaft ist nach dem Trocknen die Vorleimung zu wiederholen. Arrowrootpräparation ist auch geeignet. Gelatine ist zu vermeiden. Das vorgeleimte Papier ist im abgelagerten Zustand wesentlich besser als im frischen.

Als Eisenlösung empfiehlt Jacoby[2]) Magnesiumferrioxalat (Ferrioxalat ist unbrauchbar), welches auf folgende Weise hergestellt wird: In einem Kochkolben wird Normaleisenlösung (siehe S. 127) bis zum Sieden erhitzt, dann solange Magnesiumoxalat ein-

1) Phot. Korresp. 1918, S. 279.
2) Eders Jahrb. 1915/20, S. 457—58.

getragen, bis ein unlöslicher Rest verbleibt, nach dem Erkalten ist zu filtrieren. Das vorgeleimte Papier wird mit einer 2proz. Bleinitratlösung (da die Magnesiumoxalatlösung keine weiteren Metalle aufnimmt) zur Erhöhung der Kraft des Druckes präpariert und getrocknet.

Als Palladiumsalz wurde Palladiumphosphat von der Zusammensetzung $PdH_4(PO_4)_2$ mit bestem Erfolg angewandt (Kaliumpalladiumchlorür (K_2PdCl_4) macht die Erzielung eines schönen Tones schwierig). Rohrzucker [1]) als Sensibilisierungszusatz befördert das Entstehen eines kräftigen Tones.

Zur Sensibilisierung für einen vorgeleimten und vorpräparierten Bogen 50 × 65 cm erhitzt man in einem Kolben zum Sieden: 10 ccm Kaliumpalladiumchlorürlösung 1—14 mit 0,7 g einbasisch phosphorsaurem Ammon ($NH_4H_2PO_4$), hier hinzu kommen 10 ccm Magnesiumferrioxalatlösung, 1,5 g Rohrzucker und 6 Tropfen Natriumplatinchloridlösung 1—10.

Die Mischung muß warm gehalten werden, um ein Ausfällen des Palladiumsalzes zu verhüten. Präpariert wird wie üblich, evtl. ist etwas Wasser zuzusetzen, da der Zuckergehalt das Egalisieren erschwert. Kopiert wird, bis die Mitteltöne gut sichtbar sind. Die Entwicklerlösung für Kopien nach kräftigen Platten ist wie folgend: 500 ccm Wasser, 100 g Kaliumoxalat, 50 g einbasisch phosphorsaures Ammon, 50 g Glyzerin. Für weiche Platten nur die Hälfte Kaliumoxalat. Die Töne gehen von Dunkelbraun bis zu Sepia, die Töne sind abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt des Papieres während der Belichtung. Je mehr Feuchtigkeit das Papier anzieht, desto dunkler der Ton und umgekehrt. Je kälter der Entwickler, desto kälter die Nuance. Die günstigste Temperatur ist 50—60° C. Fixiert wird in Salzsäurebädern 1:100.

Palladiotyp-Papier bringt die Platinotype-Co. in London in den Handel.

VII. Platinpapier mit Silberzusatz. — Uransalze.

Die Platinotype Co. in London stellt unter dem Namen „Satista“ ein Kopierpapier her [2]), welches in der sensiblen Schicht nicht nur Platinsalz, sondern auch einen Zusatz von Silbersalz enthält und im übrigen so wie Platinpapier verarbeitet wird. Man kopiert bis zum Sichtbarwerden der starken Bilddetails und entwickelt mit einer

1) Handelszucker, da mit Ultramin gebläut, ist nicht geeignet.
2) Phot. Journal 1914, S. 223.

Lösung von 1 Teil Oxalsäure, 40 Teilen Kaliumoxalat und 200 Teilen heißem Wasser von 50° C. Nach dem Entwickeln klärt man in einer Lösung von 3 Teilen Kaliumbioxalat (Kleesalz) mit 150 Teilen warmem Wasser. Nach kurzem Waschen wird das Silbersalz mit Fixiernatron 1:10 ausfixiert und gewässert. Dieses Verfahren beruht auf dem Prinzip der Kallitypie (s. d. S. 99).

Ein Platinpapier, bei dem das Ferrioxalat durch Urannitrat ersetzt ist, wird von Mathew Wilson in der Photog. Times[1]) 1915 Bd. 47, S. 148 beschrieben. Ausführlich wird der Einfluß von Zusätzen wie Natriumnitrit, Natriumsulfit, Ammoniumpersulfat usw. geschildert — welche den Erfolg nicht verbessern mochten.

Wissenschaftlich interessant ist die Entstehung negativer Drucke unter einem Negativ, wenn der Uran-Platinsalz-Mischung ein Zusatz von Zinnchlorür zugefügt wurde.

VIII. Über die chemische Natur der fertigen schwarzen und braunen Platinbilder.

Die schwarzen Platinbilder bestehen aus reinem, feinverteiltem metallischen Platin[2]) und sind deshalb völlig unveränderlich gegen Licht und chemische Agentien. Daneben sind aber in den Bildern fast immer Spuren von Eisensalzen (vielleicht auch von Platinsalzen) zugegen, welche trotz der Behandlung mit drei Säurebädern und Waschen mit Wasser in den Papierschichten (namentlich bei Gelatineleimung, wenig bei Stärkeleimung des Papieres) bleiben Diese minimalen Spuren von Eisenverbindungen[3]) können Veranlassung sein, daß die Weißen der Bilder (namentlich nach Einwirkung schwefelhaltiger Atmosphäre) etwas nachgilben[4]); jedoch ist hiermit niemals eine Zerstörung der Halbtöne der Platinbilder

---

1) Ref. Eders Jahrb. 1915/20, S. 457.

2) Das fein verteilte Platin (sog. „Platinmohr“) ist ein kräftiger Katalysator und so können auch photographische Platinbilder energisch katalytische Reaktionen veranlassen. Eine solche Reaktion tritt ein, wenn man Platinbilder mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt: dann wird dieses nur an den Stellen, an welchen sich Platin befindet, in Wasser und Sauerstoff gespalten. Dies führt zur sog. „Katatypie“, die im IV. Bd., 2.Teil dieses Handbuches (Pigmentverfahren, 4. Aufl., 1926, S. 422) ausführlich behandelt wurde.

3) Ch. Jones, Eders Jahrb. f. Phot. für 1896, S. 116.

4) Spiller (Phot. News. 1880, S. 1119; Bull. Assoc. Belge Phot. Bd. 6, S. 560); A. Pringle (Eders Jahrb. f. 1888, S. 475); Dr. E. Vogel (Eders Jahrb. für 1888, S. 339).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

verbunden, so daß die Unveränderlichkeit der Platinbilder zweifellos ist.

Die braunen Platinbilder, aus palladium- oder quecksilberhältigen Papierpräparationen S. 138 erhalten, sind ebenso beständig, da sie nur aus einer anders gefärbten Platinmodifikation bestehen[1]).

Die mit Tonbädern (Urantonbad, Katechu usw.) braungefärbten Platinbilder enthalten als Bildunterlage gleichfalls metallisches Platin; die Tonung mit Uran ist ganz beständig, die mit Katechu jedoch ist nicht ganz lichtecht.

In einer Reihe von Versuchen, die von A. Hübl gemacht wurden (Eders Jahrb. 1902, S. 111), von der Annahme ausgehend, daß für die färbende Substanz der Sepiabilder die Wirkungsweise des Quecksilbers jener des Palladiums gleichkommen müsse, haben die Versuche jedoch ergeben, daß dieses nicht zutrifft. Die unter Mitwirkung dieser Substanzen hergestellten Sepiabilder können zwar von ganz gleichem Aussehen sein, doch ist die Wirkungsweise der Palladium- und Quecksilbersalze eine total verschiedene.

Während das Palladium-Sepiabild seine braune Färbung tatsächlich einer braungefärbten Modifikation des metallischen Platins zu verdanken scheint, besteht die färbende Substanz des unter Mitwirkung von Quecksilber hergestellten Sepiadruckes höchstwahrscheinlich aus einer Quecksilberplatinverbindung; die beiden Bilder verhalten sich gegen chemische Reagentien auch ganz verschieden: Konzentrierte Salpetersäure oder Kupferchloridlösung zerstören augenblicklich das Quecksilberbild, während das Palladiumbild bei dieser Behandlung keine Veränderung zeigt.

Das Zustandekommen brauner Bilder bei Gegenwart von Quecksilbersalzen läßt sich aus dem Verhalten derselben gegen Kaliumplatinchlorür erklären: Quecksilberoxydsalze veranlassen in einer Kaliumplatinchlorürlösung einen gelbbraunen Niederschlag, der in Säuren leicht löslich, durch oxalsaures Eisenoxydul aber nicht reduzierbar ist; Oxydulsalze des Quecksilbers bewirken einen schwarzbraunen Niederschlag, der ein ganz anderes Verhalten zeigt. Er widersteht der Einwirkung von verdünnter Salzsäure, während konzentrierte ihn unter Hinterlassung eines schwarzen Körpers löst, und ähnlich verhält sich auch Ätznatron; Fixiernatron löst langsam und Eisenentwickler reduziert ihn rasch zu metallischem Platin.

Die Chlorverbindungen des Quecksilbers verhalten sich wesentlich verschieden von den Sauerstoffsalzen. Das Quecksilberchlorid reagiert nicht mit Platinchlorür und das Quecksilberchlorür zersetzt die Lösung des Platinsalzes erst beim Erhitzen unter Abscheidung schwarzer zum Teil aus metallischem Platin bestehender Produkte.

Versetzt man die übliche Platinpapier-Sensibilisierung mit einem Quecksilberoxydsalz, z. B. Quecksilberzitrat, so wird dieses wahrscheinlich schon bei der Belichtung im Kopierrahmen zum Oxydulsalz reduziert, das dann bei der Entwicklung mit dem Platinsalz unter Bildung der erwähnten schwarzbraunen Verbindung reagiert. Gleichzeitig wird das bei der Belichtung gebildete Ferrooxalat aus dem unveränderten

---

1) Die Färbung ist konstant gegen Salzsäure, Bromwasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff (Hübl, Eders Jahrbuch f. Photogr. für 1895, S. 254).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Platinsalz schwarzes Platin reduzieren, wodurch ein Bild zustande kommt, dessen Farbe vom Verhältnis der beiden färbenden Komponenten abhängt.

Wurde infolge langer Belichtung an einzelnen Stellen des Bildes ein bedeutender Überschuß von Ferrooxalat gebildet, so wird dieses auch die braune Verbindung zu metallischem Platin reduzieren, und die Kopien zeigen dann schwarze Schatten. Bei Verwendung von Quecksilberoxydsalzen geht die erwähnte Reduktion leicht vor sich, daher man auch bei kalter Entwicklung braune Bilder erhält; wird aber Quecksilberchlorid als Sensibilisierungszusatz benutzt, so muß heiß entwickelt werden, um die Bildung der braunen Quecksilberplatinverbindung herbeizuführen.

Wird das Quecksilbersalz statt der Sensibilisierung dem Entwickler zugesetzt, so verläuft der Prozeß etwas anders. Das bei der Belichtung gebildete Ferrooxalat reagiert mit dem Quecksilbersalz des Entwicklers im allgemeinen nicht unter Bildung von Oxydulsalz, sondern unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, und nur an jenen Bildstellen, wo sehr wenig Ferrooxalat gebildet wurde, wird Quecksilberoxydulsalz entstehen, das sich mit Platinsalz zur braunen Substanz vereint. Man erhält daher nur die hellsten Töne braun, während die Mitteltöne und Schatten schwarz ausfallen.

Aus der Entstehung der Quecksilber-Platinverbindung, welche den Sepiabildern die braune Färbung erteilt, könnte man folgern, daß es sich um ein Quecksilber-Platinchlorür Hg_2PtCl_4 handelt, doch entspricht sein Verhalten gegen Salzsäure nicht dieser Annahme.

X. Tonen und Verstärken fertiger Platinbilder mittels Ferrizyankalium-Gemischen.

Urantonung. Platin wird vom Urantonbad[1]) nicht chemisch angegriffen oder umgesetzt (im Gegensatz von Silberbildern, bei denen das Silber sich mit dem Uran-Blutlaugensalz-Tonbad [Ferrizyanuran] chemisch in Ferrozyansilber-Ferrozyanuran umsetzt), sondern die getonten Bilder verdanken ihre rötliche Färbung dem zufolge Selbstzersetzung der Lösung[2]) als Niederschlag ausscheidenden Ferrozyanuran, der mechanisch vom Platin festgehalten wird — ähnlich einem physikalischen Entwickler.

Deshalb wirken die Urantonbäder beim Platinpapier am stärksten, wenn ihnen entsprechende Zersetzungsmittel (die eine allmähliche Ausscheidung von Ferrozyanuran bewirken) zugesetzt werden, z. B. Rhodanammonium[3]), schweflige Säure, Thiosinamin, Traubenzucker[4]).

---

1) Die Urantonbäder für Bromsilbergelatine, von denen hier die Rede ist, bestehen aus Uranylnitrat, rotem Blutlaugensalz (Ferrizyankalium) und etwas Essigsäure (s. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften f. Photogr. 1927).

2) Diese beschleunigte Selbstzersetzung einer Gemisches von Uranylnitrat, rotem Blutlaugensalz oder ähnlichen Gemischen ist auf eine katalytische Wirkung des Platinmohrs zurückzuführen, von welcher in Fußnote 2 auf Seite 148 die Rede war.

3) Dr. Strakosch; v. Hübl (Eders Jahrbuch 1895, S. 492).

4) Hübl, Der Platindruck, 1895, S. 126.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Man stellt folgende Lösung her (Hübl):

a) 10 g Urannitrat, 10 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser.

b) 10 g rotes Blutlaugensalz, 100 ccm Wasser.

c) 50 g Rhodanammonium gelöst in 100 ccm Wasser.

Zum Gebrauche mischt man 1 Liter Wasser nacheinander mit je 10 ccm dieser Lösungen. Das bestens gewaschene Platinbild wird in einer Tasse mit dieser Flüssigkeit in reichlicher Menge übergossen und in schaukelnder Bewegung erhalten; nach einigen Minuten tritt die Farbänderung ein. Sollte die Tonung mißlungen sein oder der Farbenton nicht entsprechen, so kann die Kopie durch Baden in schwach ammoniakalischem Wasser oder schwacher Sodalösung wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt werden.

Weniger rotbraune (mehr dunkelbraune) Nuancen liefert: 1 Liter Wasser, 20 ccm Urannitratlösung (1:10), 20 ccm Ferrizyankaliumlösung (1:10), 20 ccm Natriumsulfitlösung (1:10) und 20 ccm Eisessig.

Eine Blautonung[1]) erhält man durch Mischen von 1 Liter Wasser, 5 ccm einer Ammoniak-Eisenalaunlösung (10 g Ammoniakeisennatrium, 10 ccm Salzsäure, 100 ccm Wasser), 2 ccm Ferrizyankaliumlösung (1:10), 5 ccm Rhodanammoniumlösung (1:2).

Die mit Urantonung gefärbten Platinbilder erhalten durch Eisenbäder grünliche Färbungen (bis blau). Alkalien zerstören die Uran- oder Eisentonung völlig und das Platinbild kommt in seiner ursprünglichen Farbe und Intensität zum Vorschein; es kann dann nach vorhergegangenem Waschen mit Wasser und darauffolgender Behandlung mit verdünnter Salzsäure neuerdings getont werden (was für mißlungene Tonungsversuche sehr gut verwendbar ist).

Mit gutem Erfolge hat H. William Menke (The Photo-Beacon 1903, S. 167)[2]) Kupfertonbad (wie für Bromsilberbilder gebräuchlich) auf Platinbilder angewendet, indem er für diesen Zweck das Bad durch Zusatz von Rhodankalium, bzw. Rhodanammonium vervollständigte, die Vorschrift ist die folgende:

I.	Dest. Wasser	140 ccm
	Kupfersulfat	6 g

1) Blaue Drucke auf Platinpapier (Mondscheineffekt) stellt Waverley dadurch her, daß er Ferrizyankalium zum Oxalat-Entwickler nebst Glyzerin gibt, z. B. 30 g Kaliumoxalat, 4 g Ferrizyankalium, 80 g Glyzerin und 120 ccm Wasser. In verdünnter Salzsäure fixiert erhalten die Platinbilder einen bläulichen Ton, mitunter sind die helleren Bildpartien viel mehr blau als die tiefen Schwärzen. (The Amateur Photographer 1902, S. 516; ref. Eders Jahrb. 1903, S. 546.

2) Phot. Rundschau 1903, ref. Eders Jahrb. 1904, S. 522.

II.	Dest. Wasser	140 ccm
	rotes Blutlaugensalz	5 g
III.	Neutrales Kaliumzitrat . . .	gesättigte Lösung
IV.	Wasser	50 ccm
	Rhodankalium	5 g.

Lösung I und II werden gemischt, dann Lösung III zugesetzt, bis sich der Niederschlag gelöst hat, und dann 24 ccm von Lösung IV hinzugefügt. Das Tonbad muß immer frisch benutzt werden, da leicht Farbschleier entsteht; dieser tritt auch bei zu langem Tonen ein, da sich das Bad bald zersetzt. Es ist deshalb praktisch richtiger, das Bild erst anzutonen und in einem zweiten frisch angesetzten Bade fertig zu tonen. Da nun mit der Tonung zugleich eine Verstärkung verbunden ist, muß man nicht sehr dicht entwickelte Bilder für das Verfahren wählen. Sepiadrucke, auf Sepia-Platinpapier oder durch Quecksilberentwicklung hergestellt, tonen schneller als schwarze Platinbilder. Man erzielt eine Reihe angenehmer Töne von Warmschwarz bis Rot. Ein auf der Oberfläche des Papieres liegender roter Niederschlag kann durch Abreiben mit Watte und Wasser vor dem Trocknen des Bildes oder mit Alkohol nach dem Trocknen desselben beseitigt werden.

X. Verstärken und Tonen der Platinbilder mittels Silber-, Platin- und Goldverstärkung. — Färben der Platinbilder mit Katechu usw.

Das Platinbild ist so beständig und gegen chemische Reagentien so widerstandsfähig, daß chemische Verstärkungsmethoden (welche bei Silberbildern mit Quecksilbersalzen usw. leicht gelingen) nicht anwendbar sind. Dagegen hat das feinverteilte metallische Platin die Eigenschaft, pulverige Niederschläge im Entstehungszustande anzuziehen und deshalb sind physikalische Verstärkungsmethoden (analog der saurem Silberverstärkung bei Silbernegativen) für Platinbilder anwendbar.

Bereits L. Clark[1]) hatte 1892 gezeigt, daß Silberpapier-Kopien, welche mit Platin getont waren, durch Behandlung mit Pyrogallol, Essigsäure, Silbernitrat verstärkt werden können. Rowlond Briant[2]) fand, daß man auch reine Platinbilder mit Hydrochinon-Silberverstärker verstärken kann, wobei sich auch der Farbenton ändert, was L. Clark[3]) und Liesegang[4]) bestätigen. In

1) Journ. Camera Club. 1892, S. 52. Eders Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 487.
2) Journ. of Camera Club. 1892, S. 115. Eders Jahrb. f. Phot. für 1893, S. 487.
3) Phot. Chronik 1894, S. 16.
4) Phot. Archiv April 1893; Eders Jahrb. 1894, S. 438.

diesen Fällen wird das in Ausscheidung begriffene feinverteilte Silber von den Bildstellen angezogen.

Nach G. E. Harris[1]) lassen sich die Platindrucke sehr gut in folgenden Lösungen verstärken: A. Hydrochinon 7,8 g, Zitronensäure 11,7 g, Wasser 620 ccm; B. Silbernitrat 5,2 g, Salpetersäure 2,6 g, Wasser 620 ccm. Zum Gebrauch werden gleiche Teile von Lösung A und B gemischt. Wenn die Verstärkung beendet ist, kommen die Drucke in folgendes Tonbad: Zitronensäure 2 g, Kochsalz 2 g, Wasser 900 ccm. Diesem Bad fügt man 0,06 g Kaliumplatinchlorür hinzu. Die Kopien bleiben ungefähr 15 Minuten in dieser Lösung. Man wäscht einigemal und fixiert in unterschwefligsaurem Natron 1:10. Nachher wäscht und trocknet man wie gewöhnlich.

Günstig wirkt nach R. Rapp (Eders Jahrbuch f. Phot. f. 1899) ein Gemisch von 50 ccm kalt gesättigter wässeriger Gallussäurelösung, 2 ccm Silbernitratlösung (1:10), 50 ccm Wasser und 10 Tropfen Essigsäure. Die vorher gut in Wasser geweichten Platinbilder werden hierin gebadet und schließlich mittels schwach essigsäurehaltigem Wasser zwei- bis dreimal gewaschen. Zarte, detailreiche Bilder können mit Platinbädern platiniert werden. (Kaliumplatinchlorür 1 g, Phosphorsäure 15 ccm, Wasser 600 ccm). Hierauf wird gewässert.

In ähnlicher Weise wie die Silberverstärkung kann auch eine Platinverstärkung erfolgen. Platinlösungen, welche mit reduzierenden Substanzen vermischt werden und im Begriffe sind, Platinpulver fallen zu lassen, wirken auf Platinbilder gleichfalls verstärkend (E. Vogel[2]), z. B. ein Gemisch von verdünntem Eisenoxalatentwickler mit ein wenig Kaliumplatinchlorürlösung, was auch Miethe[3]) bestätigt. Günstiger wirken langsam reduzierende Substanzen, z. B.: 100 ccm Wasser, 5 ccm ameisensaure Natronlösung (1:10) und 5 ccm Platinchloridlösung (1:50), womit das mit Salzsäure und Wasser gewaschene Platinbild in einer Tasse übergossen wird (zirka 15 Min. lang) (Hübl, Der Platindruck, 1895. S. 123).

In ähnlicher Weise wie Silber-Platin, kann auch Gold auf die Platinbilder abgelagert werden, wie Dolland[4]) fand. Hierbei wird Glyzerin als Hilfsmittel benutzt. Die gewaschenen Platinbilder wer-

---

1) Brit. Journ. Juni 1897; Phot. Chronik 1897, S. 311.

2) Phot. Mitt. 1887—88, S. 233.

3) Atelier des Photogr. 1894, Heft 3.

4) Phot. Works. 1894, S. 97 und 104; Brit. Journ. Phot. 1894, S. 132. Journ. Phot. Soc. London, 27. März 1894; Eders Jahrbuch 1895, S. 494.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

den oberflächlich mit Fließpapier abgetrocknet, auf eine Glasplatte gelegt, einige wenige Tropfen Glyzerin darauf vorsichtig mit den Fingerspitzen verrieben, dann eine 3proz. Chlorgoldlösung mittels breiten, weichen Pinsels aufgestrichen und fortwährend mit dem Pinsel kreuz und quer gestrichen, bis die gewünschte Verstärkung im blauschwarzen Farbenton erfolgt ist. Man wäscht gut und legt schließlich in verdünnten Metolentwickler (wie er zum Entwickeln von Bromsilbergelatineplatten benutzt wird, jedoch viel mehr mit Wasser verdünnt), um die letzten Spuren Chlorgold zu fällen, weil in diesem Falle die Weißen des Bildes sich nicht verändern, Reste von Chlorgold aber im Lichte das Bild rosenrot färben würden.

Färbung mit Katechu usw. J. Packham[1]) machte die Beobachtung, daß die fein zerteilte Platinmasse, aus welcher die Platinbilder bestehen, durch Attraktion Farbstoffe aus ihren Lösungen anziehen, z. B. Katechu. Wahrscheinlich bewirkt der Umstand, daß Platinpulver Sauerstoff aufnimmt und an den Katechu abgibt, das Entstehen dunkelbrauner Farbprodukte aus Katechu. Besonders günstig verläuft der Prozeß, wenn bei Entwicklungs-Platinbildern der Kaliumoxalatlösung (dem Entwickler) 6 Proz. Zucker beigemischt werden und bei 50° C entwickelt wird. Entwicklungsbilder mit Glyzerin (s. S. 142) eignen sich weniger für den Katechu-Färbungsprozeß. Man stellt einen Absud von 1 Teil Katechu in 20 Teilen Wasser her und fügt nach dem Erkalten 4 Teile Spiritus zu. Vor dem Gebrauche mischt man $^1/_2$ Liter Wasser von ca. 60° C mit 30—40 Tropfen dieser Farblösung und taucht das Platinbild ein (wenige Minuten). Eine kleine Menge Kaliumoxalat oder neutrale venetianische Seife gibt den Kopien einen wärmeren Ton. Kalte Farbbäder wirken gleichfalls (nach mehreren Stunden). Man wäscht mit Wasser, trocknet und reibt mit einem trockenen weichen Tuch ab. Läßt man dann ein Bad von 150 Teilen Wasser, 2 Teilen Natriumbikarbonat und 1 Teil venetianische Seife bei 80° C während 5 Minuten einwirken, so werden die Weißen geklärt und die Farben verstärkt. Sehr schwache Bichromat- oder Eisenlösungen modifizieren die Farbe, verdünnte Säuren nehmen sie großenteils weg. Die Katechufärbungsmethode liefert mitunter hübsche Farbentöne von abnormer Nuance.

Abschwächen und Bleichen der Platinbilder.

Wurde altes Platinpapier verarbeitet, so kommt es vor, daß die Bilder sofort oder nach Verlauf einiger Zeit gelb werden. Diese

1) Eders Jahrbuch f. Phot. für 1896, S. 523. Gaedicke, Das Platinverfahren 1897, S. 71.

gelbe Farbe ist leicht zu entfernen mittels einer Chlorkalklösung (mit heißem Wasser angesetzt, absetzen und erkalten lassen), der einige Tropfen Salzsäure 1:10 zugesetzt werden, bis diese nach Chlor riecht. In dieser Lösung werden die Platinbilder gebadet, bis sie vollkommen weiß sind, wonach man gut auswäscht[1]). Für die Abschwächung überbelichteter Sepiadrucke[2]) verwendet man eine 10proz. Chlorkalklösung (ohne Salzsäurezusatz). Bei geringerer Abschwächung ist die Lösung mit Wasser zu verdünnen. Dunklere Partien kann man mit dieser Lösung auch örtlich abschwächen, indem man mittels eines Wattebausches die Lösung aufträgt.

XI. Fertigstellen der Platinbilder.

Die Platinbilder werden nach dem Trocknen in der üblichen Weise auf Karton geklebt oder nach Art der Kupferdrucke adjustiert, d. h. auf Kupferdruckpapier oder dünnem Karton nach dem Auflegen dünner Zinkbleche (in der Kupferdruckpresse) eingepreßt. Unterlage von gelblichem Chinapapier ist mitunter von gutem Effekt, ebenso die Verwendung von Karton mit lithographiertem Unterdruck usw.

Das Platinbild eignet sich ganz besonders für die Retusche, da es ebensoviel wie Zeichenpapier Farbe, Graphit und Kreide annimmt und mit Radiergummi und Schabfeder behandelt werden kann. Auch für das Übermalen mit Aquarellfarben bietet das Platinbild eine gute Grundlage; helle Farbentöne können jedoch nur mittels Gouache hergestellt werden.

Die Brillanz (Tiefe der Schwärze) gewinnt durch Abreiben mit Zerat (Glanzwachs)[3]). Bei größeren Bildern (namentlich mit grobem Papierkorn) kann Lackieren derselben mit alkoholischem Negativlack von gutem Effekte sein, auch partielles Bestreichen der tiefsten Schwärzen, um diese kräftiger und klarer zu machen. Mitunter leistet auch das Nachleimen der Platinbilder (Untertauchen in alaunhaltige Leimlösung[4]) gute Dienste, wodurch die Bilder an Brillanz gewinnen und in gewissen Fällen die Retusche erleichtert wird.

---

1) Deutsche Phot.-Ztg. 1901, S. 551; ref. Eders Jahrb. 1902, S. 605.

2) George R. Johnson, Photogr. Rundsch. 1904, S. 52; Eders Jahrb. 1904.

3) Echtes Terpentinöl und Dammarfirnis (Eder, Rezepte und Tabellen, 1927, S. 167).

4) Lenhard, Eders Jahrb. 1891, S. 525. Oder Lösung von 1 g Gelatine in 80 ccm Wasser und 20 ccm Weingeist. Phot. Korresp. 1898, Eders Jahrb. 1899, S. 573.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

XII. Platinotypie auf Leinen, Holz usw. — Vergrößerungen mittels Platinotypie. — Diapositive. — Kombinationsdrucke.

Platinbilder auf Leinwand, Seide[1]), Holz usw. werden ganz analog den Papierbildern hergestellt[2]). Vergrößerungen auf Platinpapier lassen sich direkt nach den Negativen mittels elektrischen Lichtes von 1000—2000 Kerzen Helligkeit oder mehr herstellen (mit kräftigen Kondensator-Linsen oder in älteren Zeiten in der Solar-Kamera). Die Belichtungszeiten sind nicht unmäßig lang (Abney und Clark, Platinotypie, London, 1895, S. 142).

Diapositive auf ganz dünnem Papier geben gute Fensterbilder. Man klebt die halbfeuchten Kopien auf Holzrähmchen; nach dem Trocknen spannen sie sich glatt; man kann die Schicht mittels Paraffin transparent machen[3]).

Schöne Diapositive und Projektionsbilder lassen sich nach folgender Methode herstellen[4]): Gut gereinigte Glasplatten werden mit einem Überzuge von zweiprozentigem Kollodium versehen, gewaschen, bis alle öligen Streifen verschwunden sind, dann mit einer Albuminlösung zweimal derartig präpariert, daß die Flüssigkeit an den entgegengesetzten Ecken abläuft.

Nachher an einem staubfreien Orte getrocknet, werden die Platten mit folgender Lösung lichtempfindlich gemacht:

Wasser	875 ccm
Ferriammoniumoxalat	240 g
Quecksilberchlorid	1 g
Oxalsäure	2,5 g

In dieser Lösung werden die Platten einige Minuten gebadet. Derartig hergestellte Platten halten sich mehrere Wochen. Nachdem ein kräftiges Bild kopiert, wird mit einer einprozentigen Kaliumplatinchlorür-Lösung entwickelt, dann in der üblichen Weise fixiert und gewaschen. Die so erhaltenen Bilder besitzen eine sehr

---

1) Zur Vorpräparation für waschbare Stoffe wird folgende Mischung empfohlen: Wasser 600 ccm, Alaun 25 g, Wasserglas 18 g, Vaseline 28 g. Nachdem unter Kochen zusammengerührt ist, erfolgt Auftragen mit hartem Pinsel und Trocknen durch Wärme. (Phot. Chronik 1896, S. 34). Eders Jahrb. 1897, S. 436.

2) Pizzighelli und Hübl (a. a. O.). — Fischer (Eders Jahrbuch f. Phot. für 1892, S. 448); große Platinbilder auf Leinwand werden mittels des Schwammes entwickelt.

3) Eders Jahrbuch f. Phot. 1896, S. 524.

4) Australian Photographic Journal 1902. Phot. Chronik 1902, S. 612; ref. Eders Jahrb. 1903, S. 547.

große Feinheit und eignen sich auch vorzüglich zur Reproduktion von Negativen.

In seinem Werke „Die Photographie in den Tropen“ beschreibt A. Saal eine eigene Methode, Platinpapier zu bereiten. Er überzieht das Papier mit zwei verschieden zusammengesetzten Platineisenlösungen, von welchem die eine für Entwicklung, die andere für Auskopieren bestimmt ist, bekommt auf diese Weise beim Kopieren ein deutlich sichtbares Bild, welches sich dann bis zur größten Kraft entwickeln läßt[1]).

Auf Kombinationsdrucke mit Platinverfahren (mehrmaliges Präparieren und Übereinanderkopieren eines Bildes auf dieselbe Unterlage) in derselben Art wie beim Gummidruck[2]) angewandt, macht Hans Spörl („Phot. Kunst“ 1903, S. 21) aufmerksam. (Eders Jahrbuch 1904, S. 523.)

Ein sehr interessantes Verfahren mit eigenartiger Bildwirkung ist der Gummi-Platindruck (welcher auf Übereinanderkopieren von Gummidrucken auf Platinbilder beruht).

Dieses Verfahren wurde zuerst an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien ausgeführt[3]). Von anderer Seite kam man später mehrfach auf dieses Verfahren zurück[4]).

---

1) Eders Jahrb. 1909, S. 404.

2) s. Gummidruck, dieses Handbuch Band IV, 2. Teil, S. 245—279.

3) Proben dieses Verfahrens waren 1900 auf der Pariser Weltausstellung ausgestellt.

4) Vgl. Eders Jahrb. 1902, S. 271 und 1909, S. 408. The Amateur Photographer 1909, S. 197. Eders Jahrb. 1909, S. 408.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ELFTES KAPITEL.

PHOTOGRAPHISCHE KOPIERVERFAHREN MIT URANVERBINDUNGEN.

Der Verlauf der photochemischen Zersetzungen der Uranverbindungen ist im allgemeinen analog wie bei den Eisenverbindungen (s. S. 6) d. h. es findet im Lichte eine Reduktion der Uranylverbindungen zu Uranoverbindungen statt, wie im I. Band, 2. Teil dieses Handbuches (Photochemie) 1906, S. 184 beschrieben wurde. Ferner siehe die sehr eingehende Beschreibung der photochemischen Reaktionen der Uranverbindungen: Plotnikow, Allgemeine Photochemie 1920, S. 621.

Über die Produkte und Reaktionsgleichungen des belichteten Uranyloxalates, Uranylazetates etc. s. E. Baur, Zeitschr. physikal. Chemie 1908, Bd. 63, S. 683; Eders Jahrbuch f. Phot. 1909, S. 257.

Das salpetersaure Uranoxyd (= Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, meistens Urannitrat genannt) auf Papier geht im Lichte unter Verlust von Sauerstoff in Uranonitrat (salpetersaures Uranoxydul) über; ähnlich verhält sich dieses Salz in Gemischen mit Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure[1]) oder anderen organischen Substanzen sowie Uranylchlorid mit organischen Substanzen; oxalsaures Uranoxyd[2]) und seine Doppelsalze werden durch Lichtwirkung zu Uranoxydul- oder Uranosalzen (ähnlich wie Eisenoxydverbindungen)

1) Urannitrat auf Papier wird durch Zusatz von Oxalsäure oder Weinsäure lichtempfindlicher.

Uranyl-propionat, -butyrat, valerionat, sind in Lösungen viel lichtempfindlicher, als das Uranyltartrat oder -zitrat; sie lassen im Licht einen violetten Niederschlag von Uranoso-uraninitrat fallen.

Die Uranylsalze der aromatischen Reihe sind im Licht viel beständiger, z. B. das Salizylat oder das Benzoat.

Viele Uranylsalze scheiden nach längerer Zeit im Finstern gelbe basische Salze aus. (G. Courtois, Bull. Soc. chim. Franç. 1923, Bd. 33, S. 17; Science & Ind. Franç. 1924, S. 64).

2) Die Lösung dieses Salzes scheidet im Sonnenlicht unlösliches oxalsaures Uranoxydul aus. — Auch Uranylzitrat und -tartrat und ihre Doppelsalze sind zu photochemischen Reaktionen geeignet.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

reduziert. Sie eignen sich ähnlich wie die analogen Eisensalze auch zu photographischen Kopierprozessen, sind im allgemeinen weder an Empfindlichkeit noch Schönheit den Eisensalzkopien überlegen, üben jedoch oft günstige katalytische Wirkungen aus. Gewisse Farbennuancen sind den Urankopien eigentümlich und man kommt darum immer wieder auf Versuche in dieser Richtung zurück.

Die Beobachtung, daß organische Uranoxydsalze (Uranylsalze) oder Urannitrat auf Papier sich im Lichte zersetzen und zum photographischen Kopierprozeß sich eignen, machte Burnett 1857 (Phot. Notes. 1857. S. 97. Kreutzer, Jahrber. 1857 S. 64). Er erkannte auch, daß hierbei das Uranoxyd zu Oxydul reduziert wird und beschrieb die Anwendung dieser Reaktion im photographischen Prozeß. Er führt an: Papier, mit salpetersaurem, weinsaurem oder zitronensaurem Uranoxyd getränkt, hält sich nach dem Trocknen im Finstern sehr gut. Im Lichte tritt eine Reduktion ein. Man kann das nicht oder schwach sichtbare Lichtbild auf verschiedene Weise sichtbar machen (entwickeln): 1. Durch Schwimmen auf starker Ferrizyankaliumlösung, mit welcher nur das Uranoxydul, nicht aber das Oxyd einen Niederschlag gibt. Es entsteht ein schokoladebraunes Bild. 2. Durch Silbernitrat- oder ammoniakalische Silbernitratlösung[1]), wodurch ein schwarzes Bild entsteht, das man mit unterschwefligsaurem Natron fixiert. Durch Fixieren mit Ammoniak wird der Ton mehr grau. Ein Gemisch von Silbernitrat und Eisenvitriol erlaubt die Abkürzung der Belichtung des Uranpapieres. 3. Durch Goldchlorid, aus welchem die Uranoxydulverbindungen metallisches Gold fällen.

Burnett gab auch an, daß dies Uranverfahren (wahrscheinlich weinsaures Uran) viel lichtempfindlicher als das gewöhnliche Chlorsilber-Kopierverfahren ist. Er untersuchte übrigens auch das Uranchlorid und Fluorid, das oxalsaure, ameisen-, benzoë-, bernstein-, essigsaure und zitronensaure Uranoxyd und fand alle, besonders das letztere zur Photographie auf Papier tauglich. (Phot. Notes. 1857. S. 97. Kreutzer, Jahresbericht 1857. S. 64.)

Das Chloruran ist etwa ebenso empfindlich wie das Urannitrat; das uransaure Ammoniak wird aber nur langsam durch das Licht gebräunt (Liesegang, Phot. Archiv 1895, S. 1).

Im Jahre 1858—1860 veröffentlichte Niècpce de Saint-Victor wiederholt die Resultate seiner Versuche über die Lichtemp-

1) Zusatz von Alkohol zur Silberlösung soll günstig sein, z. B. 5—10 Teile Silbernitrat, 10 Teile Alkohol und 100 Teile Wasser. Auch kann man in einem Goldbade tonen (Bollmann, Handbuch der Photogr. 1862, S. 118).

pfindlichkeit der Uransalze und Verwendbarkeit derselben zu photographischen Kopierprozessen. (Compt. rendus Bd. 46, S. 448, 449; Bd. 47, S. 866, 1002; Bd. 48, S. 470; Bd. 49, S. 815. Dinglers Journ. Bd. 148, S. 126; Bd. 151, S. 130, 435; Bd. 156, S. 456).

Poitevin fand 1860, daß Lichtbilder auf Papier, welches mit Eisenchlorid und Urannitrat oder anderen Substanzen (s. u.) getränkt war, durch Behandlung mit Tannin, Gallus- oder Pyrogallussäure schwarz sichtbar gemacht werden können, indem nur das vom Lichte nicht getroffene Eisenoxydsalz schwarzes gerbsaures Eisen (Tinte) bildet, nicht aber das im Lichte entstandene Eisenoxydulsalz (s. S. 19).

Wird Urannitrat-Papier belichtet und auf Silbernitrat-Papier gelegt, so wird letzteres reduziert, weil sich Oxydulsalz gebildet hat. — Nach einigen Tagen verschwindet diese Wirkung (infolge der Oxydation des Oxyduls). Dieses Phänomen hat man irrtümlich als Bindung des Lichtes und allmähliche Ausstrahlung der leuchtenden Materie betrachtet (Phot. Archiv 1863, S. 88), während nur eine rückläufige Oxydation eintritt.

Präparation der Uranpapiere. Man tränkt Papier mit einer Lösung von 1 Teil Urannitrat in 5 Teilen Wasser und trocknet über einem Feuer (Niepce a. a. O.). — Bessere Resultate erhält man, wenn man der Uranlösung Gelatine oder Stärke zusetzt, um das Einsinken der Bildschicht ins Innere des Papieres zu hindern, z. B. 120 ccm Wasser, 20 g Urannitrat, 10 g weiche Gelatine[1]), einige Tropfen Essigsäure, in der Wärme gelöst; darin wird grobkörniges Papier während 2—3 Minuten untergetaucht oder mit der Lösung einseitig bestrichen und im Finstern getrocknet (Bovier, Photo-Gazette, 1896, Bd. 6, S. 191). Man kopiert 3mal länger als Platinotyppapier, taucht hierauf für ganz kurze Zeit in lauwarmes Wasser (Niepce, Bovier u. a.) und dann

1. für rote Bilder: in eine 2—10proz. Lösung von Ferrizyankalium, worauf man wäscht [Niepce, Boivin (Moniteur de la Phot. 1879, S. 164), Bovier (a. a. O.)]; Townsend legt, ohne mit Wasser zu waschen, sofort auf eine mit etwas Salpetersäure angesäuerte Ferrizyankaliumlösung (Phot. Mitteil. 1879, Bd. 16, S. 205).

---

1) Ersatz der Gelatine, welche Uransalze hartnäckig zurückhält, durch Stärke erscheint beachtenswert.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

2. Die nach 1. erhaltenen roten Bilder können durch Baden mit 4proz. Eisenvitriollösung und etwas Schwefelsäure grün bis blau, durch Kobaltnitrat (1:50) grün gefärbt werden (Nièpce).

3. Um violette Bilder zu gewinnen, werden die belichteten und kurz gewaschenen Urankopien in eine halbprozentige Chlorgoldlösung gelegt (Nièpce; Analogie mit der Chrysotypie).

4. Durch Baden der Urankopien in Silbernitratlösung werden grauschwarze Kopien erhalten (Nièpce, Townsend u. a.; Analogie mit der Argentotypie und Kallitypie).

Bollmann empfahl, die Urankopien (anstatt sie mit lauwarmem Wasser zu waschen) mit verdünntem Alkohol oder Äther zu waschen. Ferner schlug er vor, die Urannitratlösung mit Quecksilberchlorid, Chlorgold, -platin, Silbernitrat oder Wismutnitrat zu mischen (Bollmanns Phot. Monatshefte 1862, Bd. 1, S. 37, 164 und 234). Boivin mischt das Urannitrat mit $^1/_7$ Weinsäure[1]) und entwickelt die Kopien, nach kurzem Waschen mit Wasser, mittels einer Ferrozyankaliumlösung (a. a. O.). Hill mischte Urannitrat gleich vor der Präparation mit Ferrizyankalium und wusch die Kopie mit Wasser, d. i. Analogie mit Zyanotyppapier (Phot. News, 1897, S. 108).

Eine 5proz. Uranylbromidlösung auf Papier gibt Lichtbilder, welche sich mit Ferrizyankalium hervorrufen lassen. (Eder.)

Kopierverfahren mit Urankollodium. — Wothlytypie.

Ein besonderes photographisches Kopierverfahren läßt sich mittels eines urannitrathaltigen Kollodiums bewerkstelligen; unter Mitwirkung von Silber-, Gold- oder Platinsalzen entsteht bei der Belichtung aus dem Oxydsalz das Uranoxydsalz, welches aus den gleichzeitig vorhandenen Salzen der Edelmetalle die Metalle selbst reduziert.

Burnett (1857) und Sutton (1858) arbeiteten in dieser Richtung. Sutton wendete salpetersaures Uranoxydammoniak gemischt mit Silbernitrat im Kollodium (nebst Rizinusöl und Kanadabalsam) an.

Hagen erkannte schon 1858 die Empfindlichkeit des Urannitrat-Kollodiums; er erhielt damit (nebst Silbernitrat) Bilder auf kollodioniertem Papier[2]).

Wothly in Aachen verbesserte im Jahre 1865 das Kopierverfahren mit Urankollodium dadurch, daß er dem Kollodium ein

1) 100 Teile Wasser, 20 Teile Urannitrat, 3 g Weinsäure; darauf läßt Boivin mit alaunhaltiger Gelatine geleimtes Papier schwimmen.

2) Bull. Soc. franç. 1858; S. 41; aus Journ. of the Phot. Soc. London 1858.

Gemisch von Urannitrat mit einem Silber- oder Goldsalz (nebst Rizinusöl) zusetzte und brillante Kopien auf Papier erhielt. Das Kopierverfahren wurde nach seinem Erfinder „Wothlytypie“ genannt und patentiert. In der englischen Patentbeschreibung seines Verfahrens vom 24. September 1864 (Nr. 2347) erörtert Wothly dasselbe folgendermaßen[1]): Man nimmt photographisches Papier, leimt es mit Arrowroot, Stärke, Eiweiß usw. Zum Empfindlichmachen dient Kollodium, welches mit Urannitrat und Silbernitrat versetzt ist. Mit diesem Kollodium überzieht man das Papier, exponiert im Kopierrahmen, wäscht in verdünnter Essig- oder Salzsäure und tont mit Chlorgold. Wenn Bilder ohne Glanz verlangt werden, nimmt man statt des Kollodiums Alkohol zum Lösen der genannten Salze. Wothly erwähnte in der Spezifikation des französischen Patentes, daß auch salpetersaures Uranoxydammoniak statt salpetersaurem Uranoxyd, ferner daß statt des Silbersalzes Chlorgold, Chlorplatin oder Chlorpalladium verwendet werden können. Dem Kollodium wird etwas Rizinusöl und Kanadabalsam zugesetzt, um es geschmeidiger zu machen.

Zu Versuchen mit Wothlys Prozeß können Osts Angaben benutzt werden, welcher in der Richtung der Patentbeschreibung arbeitete[2]): 1. Man stellt ätherreiches Kollodium dar, indem man dickflüssiges Kollodium mit gleichen Volumen Äther verdünnt und dann auf je 100 ccm dieses Kollodiums 4—5 Tropfen Firniß oder einige Tropfen Rizinusöl und eine ganz kleine Menge Kanadabalsam zusetzt; 2. stellt man eine Lösung von 1 Teil salpetersauren Uranoxyd in 2 Teilen Alkohol her, und 3. eine Lösung von 1 Teil Silbernitrat in $^1/_2$ Teil Wasser. Man mischt nun 9 Teile Uranlösung mit 1 Teil Silberlösung, filtriert, fügt es zu 16 Teilen des obigen Kollodiums (Wothly) und gibt dann noch ganz wenig Salpetersäure zu. Vermehrung des Silbernitrates im Kollodium gibt rascher und intensivere Bilder.

Das sensibilisierte Uran-Kollodium hält sich 3—4 Tage im Dunkeln. Ebenso lange hält sich auch kollodioniertes Papier. Die alkoholischen Uran- und Silberlösungen halten sich aber im Finstern Monate lang.

---

1) Abridgements of Specifications of Patents relating to Photography. 1872. Part. II, S. 98. — Auch Phot.Arch. 1865, S. 21 und 125.

2) Phot. Korresp. 1865, S. 15 und 49. — Siehe auch Liesegang (Phot. Archiv 1865, S. 46); derselbe setzt 1 Prozent Rizinusöl oder venetianischen Terpentin zu.

Die kopierten Bilder werden mit verdünnter Essig- oder Salzsäure (1:200), dann gut mit Wasser gewaschen, im Rhodangoldbad vergoldet, dann fixiert.

Die mit „Uran-Kollodium“ überzogenen Papiere geben kräftige Kopien, wenn das Papier eine gewisse Feuchtigkeit besitzt. Belichtet man ziemlich trocknes Papier, so entsteht nur langsam ein mattes kraftloses Bild, das sich sofort kräftig entwickelt, wenn man darauf haucht. Beim Vergrößern in der Solar-Kamera konnte das Papier dadurch viel empfindlicher gemacht werden, daß man es während des Belichtens mit heißen Wasserdämpfen sättigte.

Dem Uran-Kollodium wurde von Liesegang salpetersaures Nickeloxyd zugesetzt, welches die Drucke brillanter macht. Kobalt- und Kupfernitrat erwiesen sich nutzlos. Vorschriften zu Wothlys Uran-Kollodium mit Chlorplatin s. Phot. Korresp. 1865, S. 300 und Phot. Archiv, 1866, S. 169. Die Farbe der Bilder ist (z. B. bei Anwendung der Draperschen Mischung von 10 Teilen Urannitrat, 100 Teilen 2proz. Kollodium, mit einigen Tropfen Natriumbikarbonat neutralisiert und einen Tag absetzen gelassen, dann mit 2 g Silbernitrat versetzt) bräunlich; Goldfixierbäder machen den Ton violettbraun. (Vgl. Phot. Archiv, 1865, S. 127; Harry Draper, Photo-Gazette, 1896, Bd. 6, S. 192.)

Uran-Silber-Papier ohne Kollodium.

Ein Verfahren zur Herstellung von Uranyl-Silbernitratbildern (ohne Kollodium) wurde von John Bartlett (The Camera 1906) empfohlen. Nach demselben wird ein mit einer Gelatine-Kaliumoxalat-Oxalsäurelösung vorgeleimtes Papier auf einer Mischung von Uranyl- mit Silbernitratlösung schwimmen gelassen. Nach dem Trocknen wird kurz belichtet und mit einer Eisenvitriol-Weinsäurelösung entwickelt. Um die besten Resultate zu erzielen, ist es unbedingt erforderlich, daß die lichtempfindliche Lösung nicht in das Papier eindringt und möglichst auf der Oberfläche haftet, und es ist deshalb angebracht, eine Vorleimung des Papieres vorzunehmen. Ein festes Papier mit glatter Oberfläche wird für drei Minuten in folgende Lösung eingetaucht: 2 g Gelatine in 250 ccm Wasser heiß gelöst, dann zu einer Lösung von 4 g Kalialaun und $^1/_2$ g Oxalsäure in 300 ccm Wasser und 30 ccm Alkohol. Bei Verwendung von gekörntem Papier ist die Präparation nach Trocknen des ersten Auftrags nochmals vorzunehmen. Sensibilisiert wird mit einer Lösung von Wasser 250 ccm, Silbernitrat 18 g, Urannitrat 40 g, indem man das Papier 3 Minuten auf dem Bade schwimmen läßt. Nach dem Trocknen exponiert

man unter einem normalen Negativ einige Sekunden im Sonnenlicht bis 30 Sekunden bei zerstreutem Tageslicht.

Nach James Thomson („The Photo Miniature“ 1922, Nr. 185) erzielt man mit folgender Entwicklerzusammenstellung mit derartigen Silber-Uran-Kopien sehr satte angenehme Töne: 300 ccm Wasser, Ferrosulfat 30 g, Weinsäure 15 g, Schwefelsäure 4 ccm, Glyzerin 4 ccm. Das Bild erscheint sofort. Der Ton variiert je nach Belichtung und Charakter des Negatives von braun zu schwarz. Größerer Zusatz von Weinsäure vermeidet ein Belegen der Weißen des Bildes: Zusatz einiger Tropfen einer 10proz. Lösung von Nickelnitrat zu der Präparationslösung wirkt günstig zur Vermeidung des Überlegens der Weißen; allerdings macht dieser Zusatz das Papier etwas unempfindlicher. Nach dem Entwickeln kommt die Kopie einige Minuten in ein Bad von 3 ccm Salzsäure in 250 ccm Wasser, dann wird mehrmals gewaschen. Entwickeln der Uran-Silber-Kopien ist dem Auskopierprozeß (wie vielfach empfohlen) vorzuziehen, da beim Auskopierverfahren sich nicht die gleichmäßigen Töne erzielen lassen als wie bei dem Entwicklungsverfahren und auch die Bilder beim Tonen und Wässern vielfach fleckig werden.

Nach E. Rickmann, D.R.P. Nr. 255 837, Juni 1912, läßt sich das Fleckigwerden der Bilder vermeiden, wenn man der Urannitrat-Silbernitratlösung geringe Mengen Halogenide und Thioharnstoff oder alkylierte Thioharnstoffe zusetzt, die sich in der Sensibilisierungslösung klar auflösen. Man verwendet: 25 g Urannitrat, 9 g Silbernitrat, 0,5 ccm Alkylsulfoharnstofflösung (1:20), 0,3 ccm Chlornatriumlösung (1:100) und 50 ccm Wasser. Je nach Zusatz von Halogensalz oder Thioharnstoff ändert sich der Ton von gelbbraun bis zu schwarz. Die Zusätze können auch in dem Rohpapier oder in der Vorpräparationsschicht enthalten sein.

Versuche, Uransalze als Ersatz für die der Platinmischung beigegebenen Eisensalze zur Herstellung von Platinbildern zu verwenden, machte A. Reynolds (Eders Jahrbuch f. Phot., 1890, S. 338). Er mischte Uranylchlorid und Kaliumplatinchlorür und entwickelte mit Kalium-Ferrooxalat; das Verfahren gelingt nur unvollkommen und gibt praktisch nicht gut verwendbare Bilder (s. a. S. 150). Zusatz von Uranylchlorid erhöht die Lichtempfindlichkeit der zur Autotypie benutzten Präparationslösung (Fischleim, Eiweiß, Ammoniumbichromat). Valenta, Phot. Korresp., 1911, Jahrbuch f. Photographie, 1915/20, S. 461 (s. auch Handbuch Band 4, 2. Teil, S. 2, 13, 358, 410). Über Zusatz von Uransalzen bei der Präparation von Tinten-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bildern s. S. 90; Eisen- und Uransalze für Lichtpausen in fetter Farbe s. S. 81.

Silber- und Platinbilder, welche mit dem Uran-Blutlaugensalz-Tonbade rotbraun getont sind, enthalten eine ähnliche färbende Bildsubstanz (Ferrozyanuran) als die direkt mit lichtempfindlichen Uranpräparaten hergestellten derartigen Kopien.

Urannitrat und Gelatine. Uranylsalze werden von Gelatine gebunden und machen sie in Wasser unlöslich. Die Reaktion ist sehr energisch. Schreibt man mit Uranylnitratlösung auf gelatiniertes Papier oder druckt solche Schrift von Papier auf Gelatineschichten (unter Zuhilfenahme von Feuchtigkeit) um, so erfolgt energische Gerbung der vom Uransalz getroffenen Stellen. Feuchtet man die Gelatineschichten ein und walzt fette Farbe darüber, so haftet diese nur an dem vom Uran gegerbten Stellen. Gegenwart von Säuren wirkt der gerbenden Wirkung der Uransalze auf Gelatine entgegen (Eder).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ZWÖLFTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MITTELS MANGANSALZEN.

Die Lichtempfindlichkeit der Mangansalze ist seit 1815 bekannt (s. dieses Handbuch Bd. 1, Teil 2, 1906, S. 171), auch daß das schwefelsaure Manganoxyd (Schweiger, a. a. O.) und das oxalsaure Salz (Döbereiner, a. a. O.) durch Lichtwirkung Sauerstoff verlieren und in sauerstoffärmere Oxydulsalze übergehen; ferner, daß mangansaures Kalium[1]), sowie eine Lösung von Mangansuperoxyd in Zyankalium[2]) (s. a. Bd. 1, Teil 2, S. 173) lichtempfindlich sind. A. und L. Lumière stellten später fest[3]), daß alle mangansauren und übermangansauren Salze sich im Lichte mehr oder weniger verändern; jedoch lassen sich diese Präparate nicht zu photographischen Schichten verarbeiten, weil diese auch im Finstern viel zu sehr auf organische Substanzen wirken und deshalb reine Lichtwirkungen nicht zu erzielen sind.

Wohl aber sind die Manganoxydsalze (Manganisalze) geeignet, zur photographischen Bildherstellung verwendet zu werden, und zwar besonders das phosphorsaure, milchsaure und oxalsaure Manganoxyd, welches letztere das empfindlichste bis jetzt bekannte Manganisalz ist, aber leider allzurasch einer Selbstzersetzung unterliegt; weniger brauchbar sind: schwefelsaures, arsensaures, essigsaures Manganoxyd, die Doppelsalze: schwefelsaures Manganoxyd-Eisenoxyd, schwefligsaure Manganoxyd-Tonerde, Manganfluorür.

I. Kopierverfahren mit phosphorsaurem Manganoxyd.

Das phosphorsaure Manganoxyd wird nach A. und L. Lumière (a. a. O.) gewonnen durch Behandlung des Mangansuperoxyds mit konzentrierter Phosphorsäure im Überschuß. Man erhält dadurch eine syrupartige Flüssigkeit von dunkler amethyst-violetter Farbe, welche bei der Abkühlung fest wird und sich im Wasser mit rubin-

1) v. Monckhoven, Traité de phot. 5. Aufl. S. 323.
2) Hunt, Researches on light, 1854, S. 180.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1893, S. 40.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

roter Farbe löst. Gegen 250 Grad erhitzt, verliert das Mangansuperoxyd ein Teil seines Sauerstoffes und verwandelt sich in Manganoxyd, welches sich mit der Phosphorsäure verbindet. Schneller und regelmäßiger vollzieht sich die Reaktion mit Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe wird erhalten, indem man eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul mit einer Lösung von Chlorkalk im Überschusse fällt. Der Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und dann mit der vierfachen Gewichtsmenge Phosphorsäure von 60° Bé. erhitzt. Wenn die Mischung violette Färbung angenommen hat, hört man mit dem Erhitzen auf, läßt die Masse vollständig abkühlen und löst sie dann in destilliertem Wasser auf. Bringt man sie vor der Abkühlung mit Wasser zusammen, so erfolgt teilweise Zersetzung und die Bildung eines grauvioletten Körpers.

Das phosphorsaure Manganoxyd ist in kaltem Wasser löslich und zersetzt sich selbst bei einem starken Überschusse dieser Lösungsflüssigkeit nicht. Jedoch entfärbt sich die Lösung, wenn man sie lange stehen läßt oder wenn man sie erhitzt, und setzt dann die oben erwähnte grauviolette Substanz ab. Es fällt dies Salz Gelatine, wie alle Mangansalze und andere Metallsalze es tun. Reduktionssubstanzen entfärben das phosphorsaure Manganoxyd, indem sie dasselbe in das Oxydulsalz überführen oder das Mangansuperoxyd ausfällen. Ätzkali und die übrigen Alkalien wirken in derselben Weise. Die stark oxydierenden Eigenschaften der Manganoxydsalze ermöglichen es, eine große Anzahl organischer Stoffe in Farbstoffe zu verwandeln. In dieser Weise wirken sie auf die Leukobasen, Monamine, Diamine, Amidophenole, die Homologen dieser Substanzen u. a. ein. Da diese Reagentien durch Oxydation unlösliche Farbstoffe ergeben, welche sich in dem Maße, wie sie sich bilden, auf dem Substrate der lichtempfindlichen Substanz an dem Punkt niederschlagen, wo diese letztere nicht reduziert ist, die durch das Licht reduzierten Teile jedoch keinen farbigen Niederschlag ergeben, so kann man auf diese Weise photographische Bilder erzeugen. Um nur ein Beispiel anzuführen, sei darauf hingewiesen, daß die Anilinsalze, so Chloranilin, Anilinschwefelsäure usw. in Anilinschwarz übergehen, nachdem sie die Zwischenprodukte Emeraldin und Azurit geliefert haben.

Die Gebrüder Lumière haben diese Eigenschaften in dem weiter unten zu beschreibenden Verfahren ausgenutzt und es gelang ihnen, Bilder von großer Mannigfaltigkeit der Farben zu erzielen.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Läßt man ein Blatt gelatiniertes Papier einige Augenblicke auf einer konzentrierten Lösung von phosphorsaurem Manganoxyd, die in der oben angegebenen Weise hergestellt ist, schwimmen, so nimmt die Gelatineschicht eine tiefrote Färbung an, welche sie beibehält, wenn das Papier im Dunkeln getrocknet wird. Wird dieses Papier den Sonnenstrahlen ausgesetzt, so bleicht es infolge der Reduktion des Manganoxydsalzes zu Oxydulsalz, aber unter diesen Verhältnissen ist die Substanz sehr schwach lichtempfindlich. Diese Lichtempfindlichkeit wird dadurch erhöht, daß der Lösung des phosphorsauren Salzes gewisse reduzierende Substanzen, z. B. organische Säuren zugesetzt werden. Die besten Resultate ergab Weinsteinsäure im Verhältnis von 1 g auf 100 g der Lösung des Manganoxydsalzes. Die Lichtempfindlichkeit steigert sich mit dem größeren Weinsteinsäurezusatz bis zu dem erwähnten Betrage.

Wird das Papier ohne diesen reduzierenden Stoff präpariert, so liefert es erst nach 48 Stunden Exposition am Sonnenlichte ein gehörig dunkles Bild; der Zusatz von 1proz. Weinsteinsäure ermöglicht es dagegen, die Expositionsdauer auf 2 Stunden abzukürzen. Ein höherer Prozentsatz Weinsteinsäure scheint dagegen keinen merklichen Einfluß auf die Zunahme der Lichtempfindlichkeit zu haben.

Wird solches Papier unter einem Positive der Belichtung ausgesetzt, so liefert es wieder ein Positiv; es entfärbt sich an den Stellen, welche den durchsichtigen des Originals entsprechen, während unter den undurchsichtigen Stellen des letzteren das Manganoxydsalz unverändert bleibt. Wenn die Tiefen gehörig entfärbt sind, erhält man ein rötliches Bild auf weißem Grunde. Es empfiehlt sich dann, das Bild mittels eines Reagens zu behandeln, welches dasselbe zugleich fixiert und verstärkt.

Von den Stoffen, welche nach Lumières Untersuchungen am besten diesen Bedingungen zu entsprechen scheinen, sei in erster Linie das Chlorhydrat des Paramidophenols erwähnt, welches sich unter dem Einflusse des Manganoxydsalzes oxydiert und eine unlösliche braune Substanz liefert. Legt man das Bild in eine 5proz. Lösung dieses Chlorhydrats, so wird es innerhalb wenigen Sekunden entwickelt und fixiert; man braucht es dann nur tüchtig abzuwaschen.

Dieses Verfahren hat jedoch verschiedene Schwierigkeiten aufzuweisen: Das phosphorsaure Manganoxyd läßt sich nur in sehr saurer Lösung anwenden und dieser Überschuß an Phosphorsäure verhindert so das vollständige Trocknen des Papieres. Diese dauernde

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Feuchtigkeit der lichtempfindlichen Substanz befördert die Reduktion im Dunkeln; man kann die Substanz deshalb nur einige Tage aufbewahren.

Trotz der Versuche, die Lichtempfindlichkeit zu erhöhen, bedarf es doch einer Exposition von mindestens zwei Stunden bei vollem Sonnenlicht, um gute Bilder zu erzielen. Aus dem vorstehend Gesagten kann man den Schluß ziehen, daß die so hergestellten Manganoxydsalze nicht praktisch verwendbar zur Photographie erscheinen.

A. Oxalsaures Manganoxyd.

Behandelt man 6 g übermangansaures Kalium in 50 g Wasser mit einer 8proz. Oxalsäure-Lösung, so beobachtet man, daß die Flüssigkeit zuerst braun wird, darauf jedoch sich allmählich unter Bildung eines schwarzen Niederschlages entfärbt. Während dieser ganzen Reaktion wird Kohlensäure frei; die Entfärbung wird vollständig erreicht durch Zusatz von etwa 6 g Oxalsäure. In überschüssiger Oxalsäure löst der Niederschlag sich wieder auf und zwar wird die Auflösung vollständig erreicht, wenn man etwa 10 g organische Säure zugesetzt hat. Die Flüssigkeit erscheint dunkelrot, ist sehr wenig haltbar und reduziert sich unter Entfärbung sehr rasch, selbst im Dunkeln.

Wenn man sofort nach der Darstellung dieser roten Lösung (wahrscheinlich von oxalsaurem Manganoxyd) mit dieser lichtempfindlichen Flüssigkeit ein Gelatinepapier imprägniert, so wird das Mangansalz während des Trocknens des Papiers zwar ein wenig reduziert, aber nach beendigtem Trocknen zeigt es doch noch sehr deutlich eine rote Färbung, welche es mehrere Tage lang beibehalten kann.

Solches Papier ist sehr lichtempfindlich, einige Sekunden Exposition am Sonnenlichte genügen, es vollständig zu entfärben.

Wir haben hier das lichtempfindlichste aller Manganoxydsalze, welches bisher dargestellt werden konnte, vor uns: bedauerlich ist jedoch, daß andere Eigenschaften, welche es besitzt, seine praktische Verwendung unmöglich machen. Es ist diese Substanz in Wasser nämlich wenig löslich, so daß man die Lösung nicht konzentriert herstellen kann, das Papier zu wenig von dem lichtempfindlichen Stoffe in sich aufnimmt und daher die Bilder, welche erzielt werden, zu schwach sind. Außerdem hält sich die Substanz nicht länger als einige Tage.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

B. Zitronensäure.

Verfährt man in derselben Weise wie oben, indem man jedoch statt der Oxalsäure Zitronensäure mit übermangansaurem Kalium zusammenbringt, so erhält man eine dunkelgelbe Flüssigkeit, deren Beständigkeit relativ groß ist, jedoch haben die Versuche, mit dieser Substanz photographische Bilder herzustellen, wegen der geringen Lichtempfindlichkeit, welche das mit dieser Flüssigkeit imprägnierte Papier aufweist, zu keinen Erfolgen geführt.

C. Weinsteinsäure.

Man erhält eine braune Lösung von Manganoxyd in Weinsteinsäure, indem man von dieser Säure einer gesättigten Lösung von übermangansaurem Kalium so viel zusetzt, daß sich der schwarze Niederschlag, welcher sich bei Beginn der Reaktion bildet, wieder vollständig löst. Papier, das mit dieser Lösung imprägniert ist, ist viel lichtempfindlicher als solches, das mit der durch Zitronensäure erhaltenen Flüssigkeit behandelt ist.

Bringt man umgekehrt in Weinsteinsäure Kristalle oder eine Lösung von übermangansaurem Kalium, so vollzieht sich die Reaktion in Gegenwart einer sehr stark reduzierenden Säure; dabei erwärmt sich die Mischung etwas, das Manganoxydsalz wird teilweise reduziert und die Lösung entfärbt sich merklich. Aus dieser unvollkommen entfärbten Flüssigkeit setzen sich, wenn man sie im Dunkeln läßt, zuerst weiße Kristalle des im Wasser wenig löslichen weinsteinsauren Kaliums ab, danach braune fast unlösliche Kristalle, deren Zusammensetzung bisher noch nicht bestimmt wurde.

A. und L. Lumière dehnten ihre Untersuchungen nach einer anderen Richtung hin aus, indem sie versuchten, stärker lichtempfindliche Substanzen als das phosphorsaure Salz zu erhalten, und es gelang ihnen, andere Manganoxydsalze darzustellen, welchen die oben angeführten Nachteile nicht mehr anhaften. Die große Lichtempfindlichkeit dieser Stoffe, die Mannigfaltigkeit der Farben, welche die mit ihnen erzielten Bilder aufweisen, machen diese photographischen Verfahren überaus interessant.

Fremy[1]) hat bei seinen Arbeiten über die durch Mangansuperoxyd gebildeten Salze auf ein Verfahren zur Darstellung eines schwefelsauren Manganoxyds, nämlich durch Behandlung von übermangansaurem Kalium mit Schwefelsäure, hingewiesen.

---

1) Comptes rendus 1876, S. 175 und 1231.

A. und L. Lumière stellten Untersuchungen über die Einwirkung der Säuren auf das übermangansaure Kalium an, welche zu folgenden Resultaten führten: Setzt man einer konzentrierten Lösung von übermangansaurem Kalium nach und nach eine organische Säure zu, so lange, bis die Entfärbung der ersten Lösung eingetreten ist, so fällt eine schwarze Substanz aus, die ein Manganoxyd zu sein scheint.

Wird dieser Körper sorgfältig ausgewaschen und getrocknet, so löst er sich in organischen Säuren unter Bildung von dunkelbraunen oder roten Lösungen auf, welche alle Eigenschaften der Manganoxydsalze haben. Wird, ohne daß man ein Auswaschen des schwarzen Oxydniederschlages vornimmt, der Lösung noch weitere Säure zugesetzt, so löst sich dieser Niederschlag wieder auf unter Bildung einer farbigen Flüssigkeit, welche hinsichtlich der photographischen Anwendung dieselben Eigenschaften wie die aus dem, wie oben angegeben, isolierten Oxyd dargestellten Salze aufweist. Werden diesen Lösungen reduzierende Substanzen zugesetzt, so tritt unter dem Einflusse von Wärme oder Licht rasch eine Entfärbung ein.

Die übrigen alkalischen übermangansauren Salze wie auch die mangansauren zeigen dieselben Reaktionen. Wahrscheinlich entstehen hierbei Manganoxydsalze. Im folgenden sollen die photographischen Eigenschaften dieser Lösungen einer Betrachtung unterzogen werden.

D. Milchsäure.

Diese Säure liefert nach Lumière hinsichtlich der Haltbarkeit des präparierten lichtempfindlichen Papiers die besten Resultate.

Man erhält die lichtempfindliche Flüssigkeit, indem man 3 g übermangansaures Kalium mit 6 ccm Milchsäure (spez. Gewicht 1,225) behandelt, wobei man darauf zu achten hat, daß das Gefäß, in welchem die beiden Stoffe zusammengebracht werden, kalt gehalten wird. Ein Zusatz an Milchsäure im Überschuß scheint weder die Lichtempfindlichkeit noch die Farbe des entwickelten Bildes merklich zu beeinflussen, doch bringt er den Nachteil, daß das Papier nicht vollständig trocken wird und die Feuchtigkeit, welche an dem Papiere haften bleibt, die Veränderung beschleunigt[1]).

Die Lichtempfindlichkeit des milchsauren Manganoxydpapieres

1) Daß Feuchtigkeit die Hauptursache der Selbstzersetzung der milchsauren Manganpapiere ist, bewiesen A. und L. Lumière später durch besondere Untersuchungen (Eders Jahrb. 1894, S. 198).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

kann durch gewisse Zusätze gesteigert werden. (Lumière, Eders Jahrbuch f. Phot. für 1894, S. 198.) Z. B. durch Zusätze von Weinsteinsäure, Glukose, ameisensaure Alkalisalze, die Hypophosphite der weinsteinsauren Salze, Seignette-Salz, salpetersaures Quecksilberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, chlorsaures Kalium, schwefligsaures Ammoniak, oxalsaure und essigsaure Salze, salpetersaures Eisenoxyd, saures salpetersaures Wismut, salpetersaures Uran. (Das wirksamste Präparat ist zuerst erwähnt und steigert die Empfindlichkeit auf das Zehnfache, die letztgenannten aber nur auf doppelte). Chromate vermindern die Lichtempfindlichkeit, Phosphate, Phosphite, Arsenite, Molybdate, Wolframate sind ohne Einfluß. — Geht man die Reihe der Körper durch, welche die Lichtempfindlichkeit des milchsauren Manganoxyds erhöhen, so überrascht die Tatsache, daß sich in eben den wirksamen Substanzen sowohl reduzierende wie oxydierende Substanzen befinden, welche bei entgegengesetzten Eigenschaften dennoch die gleiche Wirkung äußern. Diese paradox erscheinende Wirkung ist noch nicht aufgeklärt.

III. Verfahren mit milchsaurem Manganoxyd.

Nach A. und L. Lumière hat sich folgendes Verfahren zur Herstellung von Lichtbildern mit milchsaurem Manganoxydsalz als das beste bewährt. Man bringt in einen Kolben, der durch einen Strom von kaltem Wasser auf 15° gehalten wird, 50 ccm destilliertes Wasser und 6 g übermangansaures Kalium. Nach und nach setzt man Milchsäure (spez. Gewicht 1,225) 16 ccm, darauf 3 g ameisensaures Kalium zu. Die Lösung wird filtriert und in eine Schale gegossen: In einem durch künstliches Licht erhellten Raume wird ein schwach gelatiniertes Papier auf der Flüssigkeit schwimmen gelassen.

Nach etwa 1 Minute entfernt man den Überschuß an lichtempfindlicher Substanz aus dem Papier, indem man dasselbe zwischen zwei Stück Löschpapier leicht abtrocknet, worauf man es, gegen Staub und Licht geschützt, in einem dunklen Raum zum Trocknen aufhängt. Die Exposition erfolgt unter einem Positive; dieselbe erfordert, wenn die beschriebenen Maßnahmen richtig ausgeführt sind, ein wenig mehr Zeit als das Kopieren von Auskopierpapier. Sobald die tiefen oder die großen hellen Stellen des Bildes vollständig entfärbt sind, taucht man das Bild in eine 5proz. Lösung von Paramidophenolchlorhydrat; nachdem es die gewünschte Kraft erreicht, wird noch durch Waschen der Überschuß an löslichen Salzen entfernt, was sich in einigen Minuten ausführen läßt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die leicht gelbliche Färbung, welche das Bild annimmt, läßt sich mittels einer schwachen Salzsäurelösung beseitigen. Es lassen sich sehr hübsche Halbtonbilder erzielen; die Drucke sind lichtecht und daher sehr haltbar.

IV. Wirkung von Entwicklern auf Manganbilder.

Bei den photographischen Verfahren mittels Manganoxydsalz, welche wir oben beschrieben haben, wird die stark oxydierende Wirkung ausgenützt, welche die Manganoxydsalze ausüben und wodurch die Bildung von Farbstoffen infolge der Oxydation gewisser Reagentien, wie die Monamine, Diamine, Amidophenole usw. herbeigeführt wird; da die durch Einwirkung des Lichtes entstehenden Manganoxydulsalze ohne Einwirkung auf diese organischen Stoffe sind, ist es nach Lumière möglich, sie durch diese Reaktionen von den Manganoxydsalzen zu trennen und gewissermaßen die Manganbilder zu „entwickeln“.

Die Bilder zeigen je nach dem benutzten Entwickler verschiedene Färbung; die umstehende Tabelle gibt summarisch die Färbung an, welche einige der wichtigsten Entwickler hervorrufen können. Es gibt jedoch auch eine Anzahl organischer Substanzen, welche das Manganoxydsalz ins Manganoxydulsalz reduzieren, ohne einen Farbstoff zu erzeugen; solche, wie z. B. das Pyrokatechin, das Hydrochinon, die Chlorhydrate des Triamidophenols, des Diamidoresorzins usw. können deshalb hierbei keine Verwendung finden.

Indem man zwei oder mehr der in der Tabelle aufgeführten Reagentien zusammenbringt, ist es möglich, intermediäre Farben-Reaktionen zu erhalten, die nach dem gewählten Verhältnisse der Reagentien den Farben mehr oder weniger nahe kommen, welche die einzelnen Reagentien hervorgerufen haben würden; vorausgesetzt ist dabei natürlich, daß die miteinander gemischten Entwickler auf einander keine chemische Wirkung ausüben.

Die Entwicklungs-Reagentien, welche bei Verwendung der Manganoxydsalze die besten Resultate liefern, sind nach A. und L. Lumières späteren Untersuchungen (Eders Jahrbuch f. Phot. 1894, S. 197) die Salze des Paramidophenols, Anilins und α-Naphthylamins.

Es ist von bedeutendem Einfluß auf die Farbe und Intensität des Bildes, ob man mit saurer, neutraler oder alkalischer Lösung jener Salze arbeitet.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die mit gewissen Entwicklern erzielten Farben-Reaktionen auf Manganbildern.

Reagens	Färbung des entwickelten Bildes	Färbung, welche das entwickelte Bild unter Einwirkung von Salzsäure annimmt	Färbung, welche das entwickelte Bild unter der Einwirkung von Ammoniak annimmt
Anilin (oder seine salzsauren, schwefelsauren u. a. Salze) . .	Grün, die weißen Stellen des Bildes sind getrübt.	Das Bild bleibt grün, die weißen Stellen werden reiner.	Intensives Veilchenblau.
Toluidin (Para-)	Rot, ein wenig löslich in Wasser, beim Auswaschen schwächt sich das Bild etwas ab.	Keine.	Schmutziggelb.
Toluidin (Ortho-)	Grün.	Keine.	Violett, etwas löslich.
Xylidin (Para-)	Rötlichviolett, dann grauviol., farb. Grund, schwaches Bild, löslich.	Keine.	Schwaches Gelbrot, löslich.
Xylidin, käufliches	Gelbbraun, von geringer Intensität.	Blaßviolett, die Färbung schwächt s. b. Auswaschen ab.	Gelb.
L. Naphthylamin (Chlorhydrat) .	Graublau.	Blau.	Keine.
B. Naphthylamin (Chlorhydrat) .	Schwarz.	Schwarzbraun.	Rötlich.
Diphenylamin-Sulfat	Dunkelgrün, dann Blaßgrün mit gelblichem Anflug.	Keine.	Braun.
Benzidin (Chlorhydrat)	Außerordentlich intensives Blau.	Gelbbraun, die Färbung wird beim Auswaschen wieder blau.	Gelb, merkliche Schwächung, durch das Auswaschen wird die Färbung wieder blau.
Toluidin (Chlorhydrat)	Intensives Blau.	Gelbrot, löslich.	Schwaches Gelb.
Paraphenylendiamin (Chlorhydr.)	Grün, dann Blau und endlich Schwarz, bis es sich allmählich abschwächt.	Schwaches Braun.	Schwaches Gelbrot.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die mit gewissen Entwicklern erzielten Farben-Reaktionen (Fortsetzung).

Reagens	Färbung des entwickelten Bildes	Färbung, welche das entwickelte Bild unter Einwirkung von Salzsäure annimmt	Färbung, welche das entwickelte Bild unter der Einwirkung von Ammoniak annimmt
Metaphenylendiamin (Chlorhydr.)	Hellbraun.	Braunrot.	Hellgelb.
Toluilendiamin (mit Chlorhydrat)	Wenig intensives Braun.	Keine.	Gelblich.
Phenolsulfosäure	Blaßgelb	Keine	Sehr schwaches Grau.
Guajakol	Orange.	Keine.	Sehr intensives Grau.
Resorzin	Blaßgelb.	Wenig intensives Grau.	Grau.
Paramidophenol (salzsaures oder schwefelsaures)	Braun, Photographieton.	Braunrot.	Intensives Violett.
Orthoamidophenol (Chlorhydrat) .	Gelb.	Rot, in Wasser löslich.	Keine.
Protokatechusäure	Die schwarzen Stellen kommen nicht, der Grund färbt sich violett, das Bild zeigt die Neigung, ein verschleiertes Negativ zu werden.	Das Bild verschwindet.	Veilchenrot.
Phloroglucin	Sehr schwaches Gelb.	Das Bild verschwindet.	Keine.
Pyrogallussäure	Intensives Violettschwarz, verschleiertes Bild.	Schwaches Gelb.	Intensives Rotviolett.
Eikonogen	Grünlich.	Braun.	Keine.
Amidobenzoësäure	Schwaches Gelb.	Gelbrot, in Wasser löslich.	Keine.

Bei Verwendung von Paramidophenolchlorhydrat in sehr saurer Lösung tritt die Entwicklung nicht ein, wenigstens hinterläßt das Reagens nur kaum sichtbare Bildspuren.

Bei Benutzung einer ammoniakalischen Lösung erhält man einen schwach ockergelben Ton, der durch Chlorwasserstoffsäure in ein blaßes Rotbraun übergeführt wird.

Die Lösung von reinem Paramidophenolchlorhydrat liefert intensive Bilder, deren helle Halbtöne jedoch eine gelbe Färbung aufweisen, so daß es diesen Bildern an Frische fehlt. Diesen Übelstand behebt man, indem man dem Entwicklungsbade 1 Proz. (auf das Gesamtvolum) Chlorwasserstoffsäure zusetzt.

Dieselben Versuche wurden mit Anilin in wässerigalkoholischer Lösung und mit den löslichen Anilin-Salzen angestellt.

Die neutralen Lösungen liefern dabei blaßgrüne Bilder, welche durch das Auswaschen noch weiter verblassen. Wenn man nach und nach Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so werden die Bilder allmählich intensiver, zugleich nimmt ihre Löslichkeit im Wasser ab; mit 50 Proz. Säure erhält man dunkelgrüne Bilder, welche durch Anwendung von Ammoniak violett werden.

Wird das Entwicklungsbad durch Ammoniak ausgesprochen alkalisch gemacht, so vollzieht sich der Entwicklungsprozeß nur schwer und liefert auch nur Bildstellen.

Das α-Naphthylamin verhält sich ganz wie das Anilin: es wirkt nur gut in saurer Lösung, wobei es dann blaue Bilder liefert, welche durch Ammoniak in rote übergeführt werden.

Mischungen von salzsaurem Anilin und α-Naphthylamin in saurer Lösung geben angenehme Farbtöne.

Die Lichtbeständigkeit der Bilder hängt wesentlich von dem Entwickler ab, mit dem sie hergestellt, und der Farbstoff, welcher das Bild ausmacht, hat darnach sehr verschiedene Zusammensetzung. So werden die Bilder, welche mit Anilinsalzen entwickelt sind, sehr rasch durch die Sonnenstrahlen vernichtet, während diejenigen, welche das Paramidophenolchlorhydrat liefert, sich auffallend gut halten.

Es mußte von Interesse sein, die Natur dieser Farbstoffe zu untersuchen und festzustellen, ob das Mangan sich in ihnen als Bestandteil findet, oder ob das Manganoxydsalz nur dadurch wirkt, daß es an den zur Entwicklung verwendeten Stoff Sauerstoff abgibt. A. und L. Lumière ließen Paramidophenolchlorhydrat auf eine Lösung von milchsaurem Manganoxyd einwirken und erhielten eine

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

braune, wenig lösliche Substanz, die ausgewaschen und dann analysiert wurde. Dabei ergab sich, daß dieselbe kein Mangan enthielt und ihre Zusammensetzung eine rein organische war. Anschließend an oben erwähnte Ausführungen sei auf ein Verfahren hingewiesen, bei welchen die lichtempfindliche Schicht aromatische p-Diaminobasen, saure Teerfarbstoffe und ein Oxydationsmittel (Mangannitrat) enthält: nach D.R.P. 337173 Dez. 1919, für die Badische Anilin- und Sodafabrik. Nach der Patentbeschreibung[1]) werden ein Gemisch von 100 Teilen 30proz. Blancfixepaste, 10 Gew. Teile kalzinierte Soda, gelöst in 100 Gew. Teile Wasser, eine Lösung von 20 Gew. T. Eosin A salzfrei in 2000 Gew. T. Wasser mit einer Lösung von 800 ccm 2proz. Benzidinchlorhydrat gefällt.

Die erhaltene Fällung wird mit 40 Gew. T. Mangannitrat in 40 Gew. T. Wasser unter Zusatz eines Bindemittels wie Gelatine, Eiweiß oder dgl. auf Papier oder Glas aufgetragen.

Nachdem in der üblichen Weise belichtet, werden die Kopien mit einer Lösung von Borax oder Natriumphosphat, Barythydrat oder dgl. behandelt. Man soll Kopien von reinem lebhaften Blaurot erhalten, die durch ganz schwache Chlorlauge einen lebhaften Rötelton ergeben.

Verschiedentliche Anwendung finden die Mangansalze zur primären und sekundären Bildherstellung z. B. Mangansulfat als Sauerstoffüberträger beim Anilindruck (s. Bd. 4, Teil 2, S. 457), beim Katatypieverfahren als Katalysatoren und Herstellung katatypischer Manganbilder (s. Bd. 4, Teil 3, S. 397—403), ebenso beim Beizfarbenprozeß (s. Bd. 4, Teil 2, S. 422/23).

V. Wirkung des Sonnenspektrums auf lichtempfindliches Mangan-papier.

Läßt man das Sonnenspektrum auf Papier, welches mit oxalsaurem Manganoxyd lichtempfindlich gemacht wurde, einwirken, so bemerkt man, daß das Maximum der Reduktion zwischen der Fraunhoferschen Linie *D* und *E* zwischen Gelb und Grün liegt. Bei sehr langer Belichtung erstreckt sich die Einwirkung auf den ganzen sichtbaren Teil des Spektrums. Die Kurve, welche die spektrale Lichtwirkung darstellt, fällt sehr nahe mit derjenigen zusammen, welche der optischen Helligkeit entspricht. (A. und L. Lumière.)

1) Chem.-Ztg. Ch. T. Übers. 1923, S. 23.

DREIZEHNTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MIT KUPFERSALZEN.

Oxalsaures Kupferoxyd-Natron (Natrium-Kupferoxalat) bildet blaue Kristallnadeln, welche sich im Finstern jahrelang halten. Im Lichte verändert es sich nach mehreren Tagen (resp. Wochen) oberflächlich, indem es braunschwarz wird; es verändert hierbei sein Gewicht nicht. Die Lichtempfindlichkeit ist nicht bedeutend.

Es erscheint auffallend, daß das analoge Kalium- oder Ammonium-Doppelsalz lichtbeständig ist, wozu kein ähnliches Beispiel bei anderen Verbindungen bekannt ist.

Auch gelöstes Kaliumkupferoxalat ist lichtbeständig. Enthält die Lösung aber Ferrioxalat, so scheidet sich schon nach eintägiger Besonnung Kupferoxydul aus, welchem sich später Ferrooxalat beimengt.

Die Lichtempfindlichkeit der sogenannten „Fehlingschen Lösung“ beobachtete schon Fehling selbst im Jahre 1849[1]). Er schreibt: „Es ist durchaus notwendig, daß Kupfervitriol, weinsaures Kali und Ätzkali im richtigem Verhältnisse vorhanden sind; ist dieses nicht der Fall, so zersetzt sich die Auflösung ohne Zucker bald im Lichte, im direkten Sonnenlichte augenblicklich.“

Auch die in der analytischen Chemie gebräuchliche Fehlingsche[2]) Lösung gilt mit Recht als lichtempfindlich.

Eder[3]) untersuchte die Zersetzung verschieden konzentrierter Lösungen im Lichte und im Dunkeln nach $^1/_2$ Monat und konnte dann feststellen: 1. Die Zersetzlichkeit der Lösung im Finstern sinkt bedeutend mit der Verdünnung. 2. Unter dem Einflusse des Lichtes scheidet sich bei konzentrierten Lösungen und solchen, welche mit gleichen Volumen Wasser verdünnt sind, ungefähr 35mal mehr Kupferoxydul aus als im Dunkeln. 3. Stark verdünnte Lösungen sind im Dunkeln ganz beständig, während sie sich im Lichte noch nachweisbar zersetzen.

---

1) Annal. Chem. Pharm. 1849, Bd. 72, S. 106.

2) 34,639 g Kupfervitriol auf 500 ccm Wasser gelöst; 173 g Seignettesalz, 125 g Ätzkali in 500 cm Wasser gelöst.

3) Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissensch. Wien. Juli 1885.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Photographische Bilder mittels Kupfersalzen auf Papier.

Kupferchlorid in Kollodium gelöst, auf Papier ausgebreitet und von der Rückseite her angefeuchtet, gibt unter einem Negative belichtet positive Abdrücke (Renault, Roths Fortschr. d. Phot. 1868, S. 31). Der von Eugen Balsamo (Phot. News.; Kreutzers Zeitschr. 1862, Bd. 6, S. 78) ausgearbeitete Kopierprozeß wird in „Photography and Focus“ 1910, S. 19 in Erinnerung gebracht[1]): Phosphor wird längere Zeit mit Salzsäure bei 60° C digeriert und dann mit einer konzentrierten Lösung von Kupferazetat versetzt, bis eine tiefe, olivgrüne Farbe entsteht.

In diese Lösung taucht man Papier $^1/_4$ Stunde lang, trocknet im Dunkeln und kopiert unter einem Negativ, bis ein grünes Bild sichtbar ist. Das Bild wird mit einer zehnprozentigen Lösung von Natriumsulfit entwickelt, worauf man gut wäscht und trocknet. Mit einer Lösung von Wismutnitrat kann es getont, in einer schwachen Lösung von Silbernitrat kann es verstärkt werden; im letzteren Falle ist Nachbehandlung mit Fixiernatronlösung notwendig.

Der von J. B. Obernetter im Jahre 1864 erfundene und veröffentlichte Kopierprozeß beruht auf der Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Papier, wobei allerdings zuerst das Eisensalz im Lichte zersetzt wird und das Kupfersalz erst in zweiter Linie durch das letztere verändert wird. Ein Gemenge von Kupferchlorid, Eisenchlorid und sehr verdünnter Salzsäure wird auf Papier aufgetragen und dem Lichte ausgesetzt; es bildet sich Eisenchlorür. Dieses hat die Eigenschaft, beim Baden mit Rhodankalium das Kupferchlorid in Kupferrhodanür zu verwandeln, welches an den vom Lichte getroffenen Stellen als weißer Niederschlag entsteht.

Durch Ferrizyankalium wird das weiße Kupferrhodanür in rotes Ferrozyankupfer verwandelt. (Dieses Verfahren ist praktisch durchführbar und gibt haltbare Bilder; allerdings mangelt ihnen künstlerischer Effekt. Eder.)

In der Richtung der von Obernetter[2]) angegebenen Arbeitsweise beschreibt John Bartlett in „The Camera“ einen Kopier-

---

1) Phot. Wochenbl. 1910, S. 36. Chem.-Ztg. 1910. Repert. S. 115. Eders Jahrb. 1910, S. 529.

2) Obernetter ließ Papier auf einer Lösung von 1000 Teilen Wasser, 13 Teilen Eisenchloridlösung (spec. Gewicht 1,53—1,6), 100 Teilen Kupferchlorid und 12 Teilen konzentrierter Salzsäure während 2 Minuten schwimmen, hängte zum Trocknen auf und belichtete unter einem Negativ. Um das Bild sichtbar zu machen, legte er das

prozeß [1]) mit Kupferchlorid. Als Sensibilisierungsbad werden gemischt: 700 Teile Wasser, 10 Teile einer konzentrierten Eisenchloridlösung, 90 Teile einer gesättigten Kupferchloridlösung und 7 Teile Salzsäure. Gut geleimtes Papier wird auf dieser Lösung 3 Minuten schwimmen gelassen und im Dunkeln getrocknet. Kopiert wird ungefähr die Hälfte der Zeit, die das Kopieren bei Auskopierpapieren erfordert; die Drucke sind sofort zu entwickeln, da in der Luftfeuchtigkeit das Bild nach und nach verschwindet [2]).

Man verwendet als Entwicklerlösung 180 ccm des Sensibilisierungsbades, 20 g Rhodankalium, 7 ccm Schwefelsäure. Anfangs läßt man die Kopie auf dem Entwickler schwimmen und taucht sie dann in das Bad ein, wo sie bis zum Erreichen des erwünschten Tones belassen werden. Das aus Rhodankupfer bestehende Bild zeigt eine rotviolette Farbe. Zum Fertigstellen der Bilder müssen die Bilder mindestens eine halbe Stunde in fließendem Wasser gewaschen werden. Beim Waschen verschwindet das Farbbild und ist nun in Form von weißem Kupferrhodanür am Papier und kann dann gefärbt werden, indem man das Bild längere Zeit in einer Lösung von 150 ccm Wasser und 15 g rotem Blutlaugensalz badet, man erhält einen satten Rotton.

Wenn man die im roten Blutlaugensalzbad behandelten und hierauf gut gewässerten Bilder in eine Lösung von 200—300 Teile Wasser, 100 Teile Eisenvitriol, 40 Teile Eisenchlorid, 80 Teile Salzsäure bringt, so erhält man Farbtöne, die von Violett über Blauviolett nach Blauschwarz übergehen. Bei sehr langer Einwirkung wird die Farbe grünlichschwarz, kann aber durch darauffolgendes Behandeln mit Bleiessig (basisch essigsaures Blei) in ein sehr schönes Purpur-

---

Papier mit der Bildseite auf eine Mischung von 1000 Teilen Wasser, 8—12 Teilen Rhodankalium, einem Teile konzentrierter Schwefelsäure und 10—20 Teilen der zum Sensibilisieren benutzten Kupferlösung; nach 3—4 Minuten Schwimmdauer eingetaucht (5—30 Minuten) und dann weiter behandelt wie oben angegeben.

1) Ref. Photogr. Industr. 1921, S. 876.

2) Die nach Obernetters Methode mit Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Papier erzeugten Lichtbilder verschwinden nach 24 Stunden so vollkommen, daß ohne Schaden ein anderes Bild darauf kopiert werden kann; es muß also kurz nach der Belichtung mit Rhodankalium fixiert werden. Es soll dabei nach Obernetter das anfangs sekundär entstandene Kupferchlorür mit dem Eisenchlorid sich in Kupferchlorid und Eisenchlorür wieder rückverwandeln. Nach Eders Ansicht aber geschieht dies nicht, sondern es oxydiert sich ganz einfach das Kupferchlorür an der Luft zu Oxydchlorid, welches mit Rhodankalium keine unlösliche Verbindung gibt, sondern löslich bleibt, somit in der Faser nicht fixiert werden kann.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

violett übergeführt werden. Nach Erreichen des gewünschten Tones bringt man die Kopien in ein mit Salzsäure angesäuertes Waschwasser.

Braunschwarz und Sepia als Bildfarbe erhält man bei Anwendung eines Bades von ammoniakalischer Kaliumhypermanganatlösung (300 ccm Wasser, 6 g Kaliumpermanganat und 7 ccm Ammoniak). In dieses Bad gelangen die Bilder aber mit Umgehung des Blutlaugensalzbades, nachdem sie durch Waschen vom Entwickler frei geworden sind. Das Bild kann auch gefärbt werden, wenn man mit Silbernitratlösung behandelt, wobei sich an den belichteten Stellen dunkles metallisches Silber niederschlägt.

Der chemische Vorgang bei diesem Verfahren ist ähnlich wie beim Platinverfahren. Die Lichtwirkung reduziert das Ferrisalz zu Ferrosalz und läßt hingegen das Kupfersalz in seiner Ursprungsform. In der Entwickler(Rhodankalium)lösung bildet sich auf den belichteten Partien unlösliches Kupferrhodanid, während auf den unbelichteten Stellen es in löslicher Form auftritt und von dem Rhodankaliumüberschuß des Bades aufgenommen wird.

Kopierverfahren mit Kupferbichromat.

Sensibilisiert wird mit einer Mischung von Kaliumbichromatlösung und Kupfersulfatlösung[1]). Benham empfiehlt ein Gemisch von 15 g Kaliumbichromat, 8 g Kupfersulfat und 170 ccm Wasser. Zum Hervorrufen des Bildes dient Pyrogallol (1—100) oder Silbernitratlösung. Dieser Prozeß erinnert an Hunts „Chromotypie“ (Researches on Light 1854), siehe hierüber Eders Ausführl. Handb. 1926, Band 4, 2. Teil. Ebenso „Cuprotyp“, ein negatives Kopierverfahren, das belichtete Papier wird mit gelber Blutlaugensalzlösung hervorgerufen. (Burnett 1857, The Journal of the Phot. Society.)

Photographische Bilder auf metallischen Kupferplatten.

Nach Art der Daguerreotypen lassen sich Lichtbilder auf jodierten, chlorierten oder bromierten Kupferplatten durch Entwicklung (mit Quecksilberdampf, oder Pyrogallol-Ammoniak, Ferrooxalat u. a.) herstellen, s. Handbuch 1. Band, zweiter Teil, S. 156—161. Es lassen sich jedoch auch photographische Bilder auf Kupferplatten ohne Entwicklung herstellen, die wir beschreiben wollen, da sie vielleicht späterhin Verwendung finden könnten.

1) B. D. Avis, Am. Phot. 1925, Bd. 39; ref. Chem.-Zeitg. 1925, S. 324.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Setzt man eine Kupferplatte den Dämpfen von Salzsäure aus, so nimmt sie eine leichte Färbung an, als ob sie sich mit einem weißen Schleier bedeckt hätte. In diesem Zustande ist sie mit Kupferchlorür bedeckt und wird vom Lichte rasch geschwärzt (Becquerel, La lumière, II, 68). Ähnlich verhalten sich mit Salzsäure abgeriebene und mit Wasser abgespülte Kupferplatten.

War die Platte vor dem Dämpfen mit Salzsäure durch Erhitzen oberflächlich oxydiert (bis zur Gelbfärbung), so wird sie sehr empfindlich. Gegen Brom und Joddämpfe verhält sich Kupfer ähnlich (Becquerel).

Wird eine Kupferplatte in eine saure Lösung von Kupferchlorid getaucht, abgetrocknet und unter einem Negative belichtet, so erhält man ein feines Bild, das sich aber nicht fixieren läßt. Ähnlich verhält sich eine (mit $CuBr_2$, $FeBr_3$ oder Bromwasser) bromierte Kupferplatte, die noch lichtempfindlicher als die chlorierte ist; das Bild läßt sich hier mit Fixiernatron oder Kochsalz fixieren. — Eine jodierte Kupferplatte ist viel unempfindlicher als beide vorigen; das Fixieren gelang nicht. Ein eigentümliches Verhalten zeigen die belichteten Kupferjodürplatten gegen verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydlösung, die zugleich schwefelsaures Ammoniak enthält. Die nicht belichteten Partien werden darin ziegelrot, während die belichteten die Farbe des Quecksilberjodürs annehmen (Renault, Phot. Mitteil. 1864, Bd. 1, S. 147. Aus Bull. Soc. franç.). — Kupferfluorür, durch Eintauchen von Kupferplatten in Kupferfluorid dargestellt, ist ebenfalls lichtempfindlich (Renault).

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß man vor mehreren Jahren in Frankreich nicht ohne Erfolg versuchte, schwache Kopien auf chlorierten Kupferplatten als Vorlage beim Gravieren in Kupfer zu benutzen. G. Reboul behandelte metallische Kupferplatten mit Chlor oder Brom (Jod gibt zu geringe Empfindlichkeit) und belichtet unter einem Negativ; die Empfindlichkeit beim Kopieren entspricht dem Chlorsilbergelatinepapier, hängt aber von der Schichtdicke ab; je dünner die Brom- oder Chlorkupferschicht, desto lichtempfindlicher ist sie. Sehr verdünntes Fixiernatron, das ein wenig Silbersalz enthält, dient zum Fixieren. Man kann auch mit Goldsalz behandeln; beim Reiben geht das Bild in ein Negativ über, und dieses läßt sich mit verdünnter Salpetersäure wie eine Gravüre ätzen. (Bull. Soc. Franç. de Phot. 1912, S. 351 [1]).)

1) Ref. Eders Jahrb. 1913, S. 440.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

VIERZEHNTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MIT QUECKSILBERSALZEN.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen, Merkuro- (Quecksilberoxydul Hg_2O) und Merkuri- (Quecksilberoxyd HgO). Beide Reihen der Verbindungen werden durch Licht beeinflußt und können unter Umständen zur Ausarbeitung von Kopiermethoden führen (vgl. Bd. 1, 2. Teil, S. 161/67). — Viele Lichtreaktionen von Quecksilber, namentlich auch im photographischen Entwicklungsverfahren, sind ausführlich im II. Bd. 1. Teil dieses „Handbuches", „Lüppo-Cramer, Grundlagen des photographischen Negativverfahrens" 1927, beschrieben.

Merkurosalze.

Hierher gehört Merkurojodid oder Quecksilberjodür (Hg_2J_2). Quecksilberjodür bildet ein gelbgrünes Pulver, welches an Lichtempfindlichkeit neben dem Chlorsilber einen Rang behauptet. Man kann auf Gummi- oder Gelatinepapier, welches mit Quecksilberjodür imprägniert ist, in wenigen Minuten in der Sonne ein Lichtbild erhalten.

Nach Artus erfolgt die Verdunkelung bloß bei feuchtem Jodür und es entwickelt sich kein Jod, sondern Jodwasserstoff, woraus Artus folgert, es menge sich vielleicht Quecksilberoxydul bei. Nach Inglis zerfällt es in lufthaltigen Gefäßen, auch wenn sie kein Licht durchlassen, in wenigen Wochen in Quecksilber und Dendrite von Jodid.

Eder[1]) stellte durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium und Waschen mit Alkohol bei gelbem Licht Quecksilberjodür her und brachte es in Glasröhrchen, wovon er eines mit feuchter Luft füllte, ein anderes durch längeres Darüberleiten bei 100° C mit trockner Kohlensäure, ein drittes mit trocknem Stickstoff füllte und hierauf die Röhrchen zuschmolz. Alle drei wurden im Sonnenlichte rasch schwarz, ohne daß die Abwesen-

1) Sitzungsbericht der kais. Akad. d. Wiss. Wien. 1885, Bd. 92.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

heit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit die Veränderung aufgehalten hätte.

Gegenwart von Jod oder Jodwasserstoff konnte Eder auch bei einem wochenlang insolierten und durch und durch geschwärzten Quecksilberjodür nicht nachweisen, selbst nicht durch Erhitzen bei 100° C und Untersuchung etwa entweichender Dämpfe. Alkohol zog aus dem geschwärzten Pulver kein Quecksilberjodid aus. Dagegen färbte sich ein Goldblatt über dem auf 150° C erhitzten Pulver ganz schwach weiß, so daß auf die Anwesenheit von freiem Quecksilber geschlossen werden kann.

Wenn also bei der Zersetzung von Quecksilberjodür im Lichte 1. der Sauerstoff und die Feuchtigkeit keine Rolle spielt, 2. kein Jod und kein Jodwasserstoff (entgegen der Angabe von Artus) frei wird, 3. metallisches Quecksilber in minimalen Spuren entsteht, so kann nur eine Spaltung in Quecksilber und Quecksilberjodid vorliegen. Da aber Weingeist aus dem im Lichte geschwärzten Quecksilberjodür kein Quecksilberjodid auszieht, so muß sich Quecksilberjodürjodid (Hg_4J_6 nach Boullay) bilden.

Dann lautet die Zersetzungsgleichung für belichtetes Quecksilberjodür $3Hg_2J_2 = 2Hg + Hg_4J_6$, d. h. es spaltet sich in fein verteiltes metallisches Quecksilber, welches die Schwärzung herbeiführt, und Quecksilberjodürjodid; hierbei wirkt insbesondere das blaue und violette Licht, wie schon Chastaing gezeigt hatte.

Man hat auch versucht, mittels Jodquecksilber nach Art des nassen Jodsilber-Kollodium-Verfahrens einen Hervorrufungsprozeß (mit Pyrogallol usw.) auszuarbeiten (Bd. 1, 2. Teil, S. 164[1]).

Viele Merkurosalze sind ähnlich wie das Quecksilberjodür lichtempfindlich und Namias versuchte Kopierverfahren mittels Merkuronitrat und Oxalat auszuarbeiten. Diese Merkurosalze bilden im Lichte basische Salze. Merkuronitrat $(Hg_2NO_3)_2+2H_2O$, in wässeriger

---

1) Über Quecksilberjodürgelatine s. Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1903, S. 615. 1904, S. 118; s. a. dieses Handbuch Bd. II, 1. Teil, S. 129 u. 164.

2) Gegenwart von Merkurisalzen vermindert die Lichtempfindlichkeit. Merkuronitrat bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in kalter verdünnter Salpetersäure, wenn Quecksilber im Überschuß vorhanden ist. Es bilden sich farblose monokline Kristalle, welche sich in etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser ohne Zersetzung lösen, während reines Wasser es unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes Hg_2OHNO_3 löst. Die Lösung des Salzes oxydiert allmählich beim Stehen an der Luft, die Gegenwart von metallischem Quecksilber bindet die Zersetzung, indem das entstandene Merkurinitrat mit demselben wieder Merkuronitrat bildet. (Valenta.)

Lösung dem Lichte ausgesetzt, erfährt keine Veränderung, wohl aber in fester Form in Verbindung mit einer organischen Substanz (Papier). Ein mit Arrowroot vorpräpariertes Papier läßt man auf einer 10proz. Lösung des reinen Merkuronitrats[1]) schwimmen, trocknet, belichtet und entwickelt mit einer Lösung von 3 Teilen Ferrosulfat, 3 Teilen Weinsäure und 100 Teilen Wasser, welche Flüssigkeit nur das im Lichte entstandene basische Merkuronitrat, nicht aber das saure Merkuronitrat reduziert (schwärzt). Die Entwicklung gelingt nur dann gut, wenn die Kopierdauer völlig getroffen war, sonst entsteht unregelmäßige Reduktion. — Als Fixierer dient eine 10proz. Lösung von Chlorammonium in Wasser (1—2 Stunden Wirkungsdauer), welche die Merkuroverbindungen in genügend unveränderliches Merkurochlorid überführt. Diese Quecksilberbilder können in Platinbädern platiniert werden (Namias).

Basisches Merkurotartrat[1]) ist wesentlich lichtempfindlicher als das gleichfalls lichtempfindliche normale Merkurotartrat ($Hg_2C_4H_4O_6$). Das basische Merkurotartrat schwärzt sich direkt am Lichte, liefert aber auch ein latentes entwicklungsfähiges Bild. Am besten wird ein mit Arrowroot vorpräpariertes Papier mit Merkuronitrat (s. oben) sensibilisiert, getrocknet und in ein Bad[2]) von 13 g vollständig neutralem Natriumtartrat, 3—4 g Natriumbikarbonat und 500 ccm Wasser eingetaucht (in der Dunkelkammer). Das Papier ist gelblich. Am Lichte schwärzt es sich, kann aber auch kurz belichtet und mit Eisenvitriol wie das vorhin beschriebene Papier entwickelt und fixiert werden. Am kräftigsten werden die Bilder, wenn man sie vor dem Fixieren in einem Platinbade tont, dann in 5proz. Kochsalzlösung fixiert; die Bildfarbe ist in diesem Falle braunschwarz. — Merkurozitrat ist weniger empfindlich.

Die photochemische Reaktion bei der Zersetzung dieser Merkurosalze im Lichte ist nach Namias keineswegs Reduktion

---

1) Bei Hinzufügung von Weinsäure oder eines weinsauren Salzes zu einer Lösung von Merkuronitrat bildet sich ein weißer kristallinischer Niederschlag von Merkurotartrat ($Hg_2C_4H_4O_6$). Derselbe ist in Wasser nur wenig löslich und ist auch von nur geringer Lichtempfindlichkeit. Eine bedeutend größere Lichtempfindlichkeit zeigt hingegen das basische Merkurotartrat. Dasselbe erhält man, wenn man aus einer Merkuronitratlösung durch Zusatz von Natrium- oder Kaliumkarbonat zuerst gelbes Merkurokarbonat fällt und dieses dann mit einer konzentrierten Lösung von Weinsäure, in einer Menge jedoch, welche zur Umbildung des ganzen Karbonats nicht hinreicht, behandelt.

2) Das Bad kann nur zum Sensibilisieren einiger weniger Blätter gebraucht werden, weil es durch das Merkuronitrat allmählich sauer und dann unwirksam wird.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bis zum freien metallischen Quecksilber, sondern Bildung eines stark basischen Salzes, gewissermaßen einer Verbindung von Quecksilber und Merkurosalz.

Normales Merkurooxalat[1]) färbt sich am Licht braun nach der Gleichung $Hg_2C_2O_4 = 2Hg + 2CO_2$. Das frei werdende Quecksilber dürfte sich (nach Namias) mit dem noch unzersetzten Merkurooxalat zu einem braungefärbten basischen Oxalat verbinden. Das normale Merkurooxalat läßt sich mit heißer Dextrinlösung emulsionieren und auf Papier auftragen und gibt bei halbstündigem Kopieren in der Sonne ein gut wahrnehmbares Bild, das aber nicht fixiert werden kann, wenn man es nicht zuvor entwickelt. Das basische Merkurooxalat ist wesentlich lichtempfindlicher als das normale.

Um das basische Oxalat zu erhalten, wird eine Lösung von Merkuronitrat partienweise einer solchen von 10 Proz. von Natriumkarbonat unter Umschütteln zugefügt. Der anfangs entstehende weiße Niederschlag nimmt nach und nach eine immer stärker werdende gelbe Farbe an. Die Menge des Zusatzes an Karbonat läßt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, da er von dem größeren oder geringeren Säuregehalt der Merkuronitratlösung abhängt. Man wird am besten mit dem Karbonatzusatz aufhören, wenn der Niederschlag eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Der auf die eben angegebene Art entstandene Niederschlag besteht aus Merkurokarbonat; er veranlaßt das Basischwerden des durch die nachfolgende Behandlung erhältlichen Merkurooxalates.

Der erhaltenen wässerigen Mischung wird im Überschusse eine Lösung von Ammoniumoxalat zugefügt, gut geschüttelt und die Flüssigkeit durch einige Zeit auf die Siedetemperatur erwärmt.

Wenn ursprünglich nicht zu viel Natriumkarbonat in Verwendung genommen wurde, ist der nun erhaltene Niederschlag vollkommen weiß und bleibt es auch, wenn die Flüssigkeit, in welcher er sich befindet, längere Zeit gekocht wird.

Nach Namias steigert sich die Empfindlichkeit des basischen Merkurooxalates mit der Menge des ursprünglich zugesetzten Natriumkarbonates. Man darf jedoch gewisse Grenzen nicht überschreiten, da man sonst leicht ein Merkurooxalat von grauer Farbe erhält. Im übrigen kann man auch dem wenig basischen Merkurooxalat eine

---

1) Durch Fällen von Merkuronitrat mit Oxalsäure oder Oxalaten als weißer Niederschlag erhältlich.

größere Empfindlichkeit verleihen, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit kocht und hierauf jede Spur von Ammoniumoxalat durch längeres Waschen des Niederschlages mit warmem destillierten Wasser eliminiert.

Das basische Merkurooxalat läßt sich auch auf andere Art, ohne Gefahr, daß ein grauer Niederschlag entsteht, erhalten. Diese Bereitungsart gründet sich auf die Tatsache, daß, wenn man einer Lösung von Merkuronitrat, welcher Natriumkarbonat behufs Bildung von etwas Merkurokarbonat zugesetzt wurde, in genügender Menge kristallisiertes Ammoniumzitrat hinzufügt, der anfangs entstandene Niederschlag von Merkurokarbonat sich löst und daß in der Folge das gewünschte Merkurooxalat durch Hinzufügung von Ammoniumoxalat erhalten wird.

Nach dem Zusatze von Ammoniumnitrat bringt man die Lösung zum Kochen und nach einigen Minuten filtriert man und fügt das Ammoniumoxalat hinzu.

Wiewohl die angegebenen Methoden ein empfindlicheres Präparat ermöglichen, ist diese Empfindlichkeit relativ gering und es bedarf einer längeren Belichtung, um durch Auskopieren ein Bild zu erhalten. Durch Ankopieren und darauffolgende Entwicklung[1]) läßt sich die Belichtungszeit bedeutend verkürzen und erzielt auch ein direkt fixierbares Bild, während beim Auskopieren das Fixieren der auskopierten Bilder, wie schon oben erwähnt wurde, nicht möglich ist. Die Entwicklung erfolgt in analoger Weise wie bei den früher erwähnten Merkurosalzbildern.

Der Entwickler enthält 10 g reines Eisenvitriol, 2 g Weinsäure und 1000 ccm Wasser.

Da es schwer ist, immer ein Präparat von gleicher Empfindlichkeit herzustellen, lassen sich über die Kopierzeit keine genauen

---

1) Die ankopierte Kopie läßt sich auch auf physikalischem Wege in der Weise entwickeln, daß man dieselbe ¼—½ Stunde einer Temperatur von 100° C aussetzt; das kaum sichtbare, gelblichbraune Bild wird dunkelbraun und verstärkt sich in auffälliger Weise. Jedoch ist die Entwicklung durch Wärme nicht haltbar, da das Bild nach und nach wieder verblaßt und nach einigen Tagen dasselbe Aussehen wie vor der Entwicklung hat.

Das Ausbleichen findet durch Eintauchen des Bildes in Wasser noch schneller statt.

Aus dieser Erscheinung läßt sich folgern, daß das im Lichte entstandene Suboxalat durch die Wärme zersetzt wird und sich hierbei bräunt, daß aber die Zersetzungsprodukte sich nach und nach von selbst zur ursprünglichen Verbindung wieder vereinigen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Angaben machen. Man kopiert, bis die Schatten auf der Kopie deutlich sichtbar werden; 10 Minuten Belichtung bei zerstreutem Lichte werden zumeist genügen. Auch bei dem Merkurooxalat-Papier entwickelt sich das Bild nicht regelmäßig, so daß mitunter weniger belichtete Teile früher erscheinen als mehr belichtete. Nach 5 bis 10 Minuten langem Entwickeln gleichen sich aber die Unregelmäßigkeiten vollkommen aus. Die Farbe des Bildes ist schwärzlichbraun, jedoch nicht so ansprechend wie bei den auf Merkuronitrat hergestellten Bildern. Das Fixieren wird in einer 5proz. Lösung von Ammonium- oder Natriumchlorid vorgenommen und dauert einige Stunden. Hierbei verwandelt sich das Merkurooxalat in Merkurochlorid, welches im Lichte sich nicht mehr schwärzt. Nach dem Fixieren wäscht man in fließendem Wasser. Im allgemeinen geht das Bild im Fixierbad zurück, was darauf hinzudeuten scheint, daß das Bild nicht allein aus metallischem Quecksilber, sondern auch aus einem basischen, braungefärbten Subsalze bestehe, welches vom Alkalichlorid teilweise angegriffen wird. Um das Abschwächen im Fixierbade zu vermeiden, setzt man dem Fixierbade etwas Kaliumplatinchlorür ($^1/_2$—1 zu 1000) und einige Tropfen Salzsäure zu, wodurch sich ein dünner Überzug von Platin auf dem Bilde bildet und gleichzeitig der Kopie einen angenehmen Ton gibt. Statt die Platinlösung dem Fixierbade zuzufügen, kann man auch die entwickelte Kopie zuerst mit einem Platintonbad [1]) (1:1000 mit etwas Salzsäure angesäuert) behandeln und dann erst fixieren. In diesem Falle kann das Fixierbad auch konzentriert sein, da die Verplatinierung des Bildes jede Abschwächung verhindert. Um einen gleichmäßigen Überzug zu erhalten, hat Namias versucht, das Papier zuerst auf einer Mischung von Arrowroot und Kaliumoxalat und nach dem Trocknen auf einer Lösung von Merkuronitrat schwimmen zu lassen. Das auf diese Weise erhaltene Merkurooxalat zeigt aber nur eine geringe Empfindlichkeit und haftet auch nicht gut auf dem Papier (Namias).

---

1) Die Tonung mit Platin kann auch auf auskopierte Bilder angewendet werden. Man erhält ein schwach graues Bild, welches in der Fixierlösung nicht mehr verschwindet.

Die auskopierten Kopien kann man auch verstärken durch Behandlung mit einer sehr verdünnten Lösung von Silbernitrat, mit einer geringen Menge mit Zitronensäure angesäuerter Gallussäure versetzt. Man erhält ein ziemlich intensives Bild, jedoch meist nicht ganz reine Weißen, da ein wenn auch geringer Silberniederschlag sich an den unbelichteten Stellen absetzt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Merkurisalze.

Auch die Merkurisalze haben mehr oder weniger die Eigenschaft, sich im Lichte zu verändern. So z. B. zersetzt sich das Merkurichlorid, in wässeriger Lösung dem Lichte ausgesetzt, nach dem Schema:

$$2\,HgCl_2 + H_2O = Hg_2Cl_2 + 2\,HCl + O.$$

In alkoholischen und ätherischen Lösungen findet die Zersetzung viel rascher statt als in wässerigen, da die organischen Lösungsmittel das freiwerdende Chlor leichter an sich ziehen als das reine Wasser.

Wenn man zu einer wässerigen Lösung von Merkurichlorid etwas Oxalsäure oder etwas lösliches Oxalat hinzufügt, geht die Zersetzung im Lichte mit einer relativ großen Geschwindigkeit vor sich. Es bildet sich Merkurochlorid, welches sich niederschlägt, Salzsäure, welche in Lösung bleibt und Kohlensäure, welche entweicht, nach dem Schema:

$$2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,HCl + 2\,CO_2.$$

Merkuribromid und Merkurijodid[1]) verhalten sich analog.

Die seit längerer Zeit bekannte Reaktion des Gemisches Merkurichlorid + Oxalat fand Anwendung als Photometerlösung, der sogenannten Ederschen Quecksilberlösung (s. Bd. I, Abt. II, S. 163, s. a. S. 195).

Als lichtempfindlichste Merkurisalze hat Namias jene aus der Gruppe der Merkuriammon-Verbindungen gefunden. Zu dieser Gruppe tritt ein zusammengesetztes Radikal ($Hg{=}NH_2$) ein, welches wie ein monovalentes Metall wirkt. Dieses Radikal kann als ein Derivat des Radikals Ammonium, durch Substitution eines bivalenten Atomes Quecksilber durch zwei Atome Wasserstoff, angesehen werden.

Merkuriammoniumoxalat. Um diese Verbindung darzustellen, kann man entweder vom Merkurioxalat oder Merkuriammoniumchlorid oder vom Merkurikarbonat ausgehen (Namias).

Das Merkurioxalat kann nicht in analoger Weise wie das Merkurooxalat dargestellt werden, da bei Hinzufügung von Ammonium- oder Kaliumoxalat selbst bei einer gesättigten Lösung von Merkurichlorid kein Niederschlag erhalten wird. Eine Methode zur Bereitung des Merkurioxalates ist folgende:

---

1) Über das Verhalten von Quecksilberjodid in Form von wässerigen Gelatinelösungen (auf Glas analog photogr. Trockenplatten gegossen und getrocknet) stellt Lüppo-Cramer interessante Versuche an. S. dieses Handbuch II. Bd., 1. Teil, S. 129, 164/66; Phot. Korresp. 1903, S. 615; 1904, S. 118.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Man schlägt eine warm gesättigte, also 30—40 proz. Lösung von Merkurichlorid durch einen Überschuß an Natriumkarbonat nieder. Der entstehende dunkelrote, aus Merkurikarbonat bestehende Niederschlag hat eine große Dichte, setzt sich rasch ab und kann durch Dekantieren gewaschen werden.

Setzt man dem Niederschlag alsdann eine gesättigte Lösung von Oxalsäure im Überschuß zu und wärmt durch einige Zeit mäßig, so wird sich das Merkurikarbonat unter Kohlensäureentwicklung in Merkurioxalat umsetzen nach dem Schema:

$$Hg\,CO_3 + H_2\,C_2\,O_4 = Hg\,C_2\,O_4 + CO_2 + H_2\,O.$$

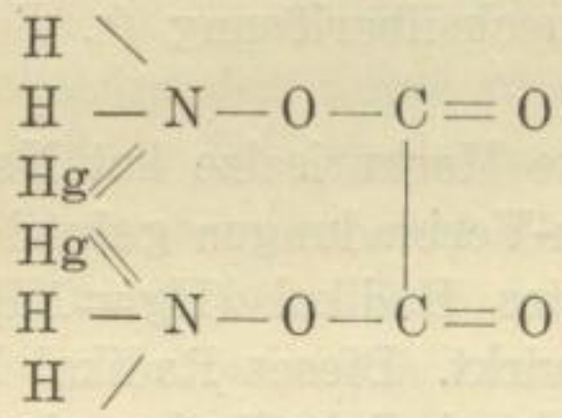
Sobald der Niederschlag vollkommen weiß geworden, kann man überzeugt sein, daß nur mehr Merkurioxalat vorhanden ist.

Man wäscht denselben in siedendem, destilliertem Wasser durch Dekantieren.

Aus dem auf die eine oder andere Art dargestellten Merkurioxalat kann man die Ammonverbindungen durch einfache Behandlung mit Ammoniak erhalten, und zwar:

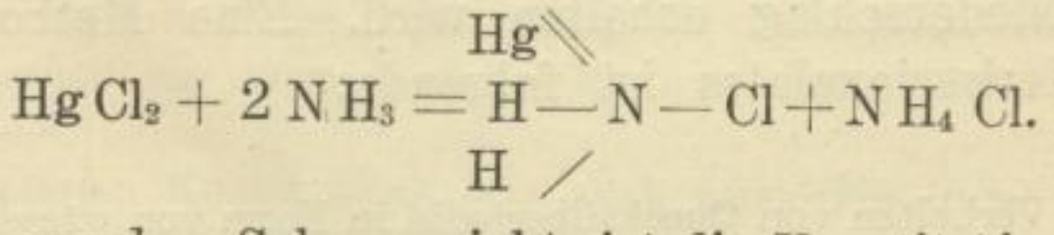
$$2\,Hg\,C_2\,O_4 + 4\,NH_3 = (NH_2\,Hg)_2\,C_2\,O_4 + (NH_4)_2\,C_2\,O_4.$$

Die entwickelte Formel des Merkuriammonoxalates ist folgende:



Aus der Formel kann abgeleitet werden, daß das Merkuriammoniumoxalat als Oxalat des Radikals Ammon angesehen werden kann, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Quecksilber substitutiert sind.

Dieselbe Verbindung kann man aus Merkuriammoniumchlorid erhalten. Wenn man Merkurichlorid mit Ammonium behandelt, entsteht ein schwerer, weißer Niederschlag von Merkuriammoniumchlorid:



Wie man aus dem Schema sieht, ist die Konstitution des Niederschlages ähnlich jener des Merkuriammoniumoxalates. Es ist sowohl in kaltem als warmem Wasser wenig, in Jodsulfit oder Hyposulfit

leicht löslich. Im Lichte verändert es sich nicht merklich. Mit starken Säuren behandelt gibt es Quecksilber- und Ammoniumsalz.

Aus dem Merkuriammoniumchlorid entsteht durch Behandlung mit Ammoniumoxalat Merkuriammoniumoxalat nach dem Schema:

$$2\,Hg\,H_2\,N\,Cl + (N\,H_4)_2\,C_2\,O_4 = (Hg\,H_2\,N)_2\,C_2\,O_4 + 2\,N\,H_4\,Cl.$$

In der Wärme findet die Umwandlung rascher statt.

Eine letzte Methode zur Bereitung des Merkuriammoniumoxalates besteht in der Behandlung des Merkurikarbonates (erhalten als Niederschlag bei Behandlung von Merkurichlorid mit Natriumkarbonat) mit einer Lösung von Ammoniumoxalat. Der Niederschlag wird infolge der Umwandlung in Merkuriammoniumoxalat nach und nach vollständig weiß.

Die dabei stattfindende Reaktion verläuft nach dem Schema:

$$2\,Hg\,C\,O_3 + (N\,H_4)_2\,C_2\,O_4 = (Hg\,H_2\,N)_2\,C_2\,O_4 + 2\,H_2\,O + 2\,C\,O_2.$$

Über die Natur der Verbindung läßt sich sagen, daß dieselbe, je nach der Bereitungsart von einer weißen oder gelblichen Farbe ist, von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure kaum, von verdünnter Salzsäure nur langsam angegriffen wird.

Natrium- oder Kaliumhydroxyd zersetzen selbe sehr rasch unter Bildung von gelbem Quecksilberhydroxyd. Ammoniak sowie Natrium- oder Kaliumkarbonat wirken in der Kälte nicht ein.

Die Lösungen von Natriumsulfit oder Hyposulfit lösen die Verbindung leicht auf. Die Löslichkeit scheint jedoch, je nach der Herstellungsart der Verbindung, eine verschiedene zu sein. Es ist jedoch ausgeschlossen, daß die Sulfite reduzierend einwirken, da sich in der Flüssigkeit keine schwarzen Niederschläge, von Merkuroverbindungen oder von metallischem Quecksilber herrührend, bilden. Nur wenn das Merkuriammoniumoxalat durch Unvorsichtigkeit bei der Darstellung eine Verunreinigung durch Merkurosalze erfahren hat, bildet sich bei der Behandlung mit Sulfit oder Hyposulfit ein schwarzer Niederschlag. Es ist wahrscheinlich, daß das Natriumsulfit oder Hyposulfit das Merkuriammoniumoxalat in Merkuriammoniumsulfit oder -Hyposulfit überführen, welche Verbindungen in einem Überschuß von Sulfit oder Hyposulfit löslich sind. Das Merkuriammoniumoxalat löst sich leicht in einer Lösung von Kaliumzyanid, etwas schwerer in einer konzentrierten Lösung von Ammonium- oder Kaliumsulfozyanid. Eine konzentrierte Lösung von Kaliumjodid übt eine langsam lösende Wirkung aus. Die Lichtempfindlichkeit des Merkuriammoniumoxalates ist ziemlich bedeutend.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Dem Lichte ausgesetzt, wird es in kurzer Zeit braun, welche Färbung mit der Dauer der Belichtung an Intensität zunimmt.

Über die durch die Lichteinwirkung stattfindende Veränderung des Merkuriammoniumoxalates läßt sich nur hypothetisch sagen, daß wahrscheinlich das Oxalat in Suboxalat unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure übergeführt wird. Beim Merkurooxalat wurde angenommen, daß durch die Lichtwirkung eine Verbindung von Quecksilber mit Merkurooxalat gebildet wurde. Hier hingegen müßte man annehmen, daß es sich um eine Verbindung des Radikals Merkuroammonium mit Merkuriammoniumoxalat, etwa nach dem Schema:

$$m\,(Hg\,H_2)_2\,C_2\,O_4 = n\,(Hg\,H_2)\,(m - n)\,[(Hg\,H_2)_2\,C_2\,O_4] + 2n\,CO_2$$

handle.

Jedenfalls scheint es aber ausgeschlossen, daß durch die Lichtwirkung das Merkurisalz in Merkurosalz übergeführt werde, da die im Lichte entstehende Verbindung sich in Sulfit- oder Hyposulfitlösungen vollständig löst, was nicht der Fall sein könnte, wenn selbe aus einer Merkuroverbindung bestehen würde. Überdies wird die im Lichte entstehende Verbindung durch Ammoniak nicht geschwärzt, was bekanntlich bei Merkuroverbindungen der Fall ist.

Das Merkuriammoniumoxalat übt zum Unterschiede von anderen Quecksilberverbindungen keine koagulierende Wirkung auf Gelatine aus. Man kann daher leicht eine Merkuriammoniumoxalat-Emulsion herstellen und so wie eine Silbersalzemulsion[1]) verarbeiten. Man braucht nur das frisch bereitete und noch nicht getrocknete Merkuriammoniumoxalat in einer 10proz. Gelatinelösung durch Schütteln zu verteilen. Wegen des großen spezifischen Gewichtes der Quecksilberverbindung, welche ein Setzen derselben befördert, muß die Gelatinelösung nicht schwächer, eher stärker als 10prozentig sein. Sowohl die Bereitung des Merkuriammoniumoxalates als der Emulsion muß bei unaktinischem Lichte geschehen. Bei Erwärmung der Emulsion im Wasserbade darf die Temperatur von 80° C ohne Alterierung der Verbindung nicht überschritten werden.

---

1) Eine Analogie zwischen dem Verhalten des Merkuriammoniumoxalates mit jenem der Silberhaloidsalze im Lichte ist unverkennbar. Beide sind in denselben Lösungsmitteln löslich; die direkte Lichteinwirkung, auch noch so lange verlängert, hat nur die Bildung von Subsalzen und nicht ein Freiwerden von Metallen zur Folge. Bei beiden genügt eine kurze Lichteinwirkung, um ein latentes Bild zu erzeugen, welches durch Entwicklung sichtbar wird und aus feinst verteiltem Metall besteht.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Eine mit der Emulsion präparierte Glasplatte oder ein Papier gibt, unter einem Negativ belichtet, in relativ kurzer Zeit ein genügend intensives, positives Bild. In der Sonne genügen 2—3 Min.

Als Entwickler können nach Namias alle zum Entwickeln der Bromsilberbilder üblichen alkalischen Entwickler, jedoch zwei- bis dreimal mit Wasser verdünnt, benutzt werden. Bei Anwendung konzentrierter Lösungen würde sich die Reduktion auch auf die unbelichtet gebliebenen Teile ausdehnen. Mit folgendem Entwickler erzielte Eder die besten Resultate: 3 Teile Hydrochinon, 20 Teile kristallisiertes Natriumsulfit, 30 Teile kristallisiertes Natriumkarbonat, 1000 Teile destilliertes Wasser.

Bei so zu entwickelnden Bildern darf die Belichtung nur sehr kurz sein. Bei sehr empfindlichem Präparat genügen 30 Sekunden unter einem Negative in zerstreutem Lichte. Das Bild ist nach der Belichtung nicht sichtbar, also analog den Bildern auf Silberhaloidsalzen latent.

Durch die Entwicklung, welche 10—15 Minuten dauert, findet eine Reduktion der belichteten Teile zu metallischem Quecksilber statt. Nach kurzem Waschen wird in einer konzentrierten Lösung von Fixiernatron fixiert. Das Fixieren geht wahrscheinlich wegen der schweren Durchdringlichkeit der Schicht langsam vor sich und dauert ca. 1 Stunde.

Nach dem Fixieren wird gründlich durch einige Stunden gewaschen.

Zur Herstellung eines relativ sehr empfindlichen Präparates wird man von den an anderer Stelle angegebenen Methoden jenen, welche auf der Behandlung des Merkurioxalates mit Ammoniak, und jenen, welche auf der Behandlung des Merkurikarbonates mit Ammoniumoxalat basieren, den Vorzug geben. Ein gründliches Waschen nach der Behandlung mit Ammoniak oder mit Ammoniumoxalat sind hierbei Bedingung, da vorhandene Unreinlichkeiten die Empfindlichkeit schädigen.

Ein Erwärmen der Emulsion im Wasserbade durch einige Stunden, jedoch ohne die früher angegebene Temperatur zu überschreiten, erhöht die Empfindlichkeit.

Das Merkuriammoniumtartrat ist weniger lichtempfindlich als das Zitrat (Namias).

Mischung von Quecksilbersalzen mit anderen Substanzen.

(Vgl. auch S. 138.)

Merkurooxalat und Ferrioxalat. Wenn man (nach Namias) unter einem Negativ ein mit einer Mischung von Merkuro-

oxalat und Ferrioxalat überzogenes Papier dem Lichte aussetzt, erhält man ein schwaches Bild, welches durch Eintauchen in eine Lösung von neutralem Kaliumoxalat verstärkt werden kann. Die empfindliche Mischung besteht aus 20 Teilen Ferrioxalat, 100 Teilen Wasser, 30 Teilen Merkurooxalat und soviel Gummi oder Dextrin, um die Lösung dichter und an das Papier anhaftender zu machen. Das schwach sichtbare Bild wird in einer 50proz. Lösung von Kaliumoxalat entwickelt, worin es eine schöne braune Farbe annimmt. Man wäscht dann zuerst mit Wasser und hierauf zur Entfernung des Eisensalzes, mit einer 5proz. Lösung von Oxalsäure. Zum Fixieren kommt das Bild einige Stunden in eine konzentrierte Lösung von Ammoniumchlorid, worin sich alles unzersetzte Merkurooxalat in Chlorid verwandelt. Eine haltbare und schönere Farbe erhalten die Bilder, wenn man der Oxalsäurelösung, welche nach dem Entwickeln zur Anwendung kommt, $^1/_{1000}$ Kaliumplatinchlorür hinzufügt. Das Bild haftet nicht gut an der Unterlage, so daß bei nicht genügender Vorsicht das Bild in den verschiedenen Bädern leicht verletzt wird.

Merkuriammoniumchlorid und Ferrioxalat. (Namias.) Merkuriammoniumchlorid erhält man, wenn man einer Lösung von Merkurichlorid Ammoniak im Überschuß hinzufügt. Es entsteht ein weißer pulveriger Niederschlag, welcher sich leicht absetzt und daher leicht durch Dekantieren gewaschen werden kann. Der durch einen Filter gesammelte noch nasse Niederschlag wird zur Emulsion direkt verwendet. Hierzu werden 40 g Ammoniumferrioxalat in soviel Wasser, daß das Gesamtvolumen 100 ccm ausmacht, gelöst, und darin 10 g Gelatine aufgeweicht. Man löst dann in der Wärme und fügt 20—30 g feuchtes Merkuriammoniumchlorid hinzu. Das mit dieser Emulsion präparierte Papier besitzt ungefähr die Empfindlichkeit gleich einem Zelloidinpapier. Das schwach sichtbare Bild wird mit verdünntem Ammoniak (1 Teil konzentrierten Ammoniak in 3—4 Teile destilliertem Wasser) zu einem braunschwarzen, aus metallischem Quecksilber bestehenden Bilde entwickelt[1]). Nach der

---

1) Die hierbei stattfindenden Reaktionen sind folgende: Das im Lichte sich bildende Ferrooxalat wird durch Ammoniak in Ferrohydroxyd verwandelt, welches seinerseits aus dem Merkuriammoniumchlorid das metallische Quecksilber ausscheidet.

$$2\,Fe(OH)_2 + HgH_2NCl + 2\,H_2C = Fe_2(OH)_6 + H_4NCl + Hg.$$

Hierbei ist zu beachten, daß im Papier nebst dem Merkuriammoniumchlorid auch Merkuriammoniumoxalat vorhanden sein wird, welches durch Einwirkung des Ferriammoniumoxalates auf das Merkuriammoniumchlorid gebildet wird. Die Reaktion auf das Merkuriammoniumoxalat verläuft analog der oben beschriebenen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Entwicklung wird gewaschen, dann bis zur Entfernung der Gelbfärbung mit Oxalsäure gewaschen und in einer konzentrierten Sulfit- oder Hyposulfitlösung fixiert. Zur Verbesserung des Tones fügt man der Oxalsäurelösung etwas Kaliumplatinchlorür ($^1/_{1000}$) hinzu.

Merkurichlorid und Ammoniumoxalat. Ein Gemenge von Quecksilberchlorid mit neutralem Ammoniumoxalat wird im Licht besonders rasch zersetzt[1]), schneller als das Gemenge mit Oxalsäure oder Tetraoxalaten. Es scheidet in derselben Zeit die 20- bis sogar die 100fache Menge Quecksilberchlorür aus als eines der beiden letzteren. Im zerstreuten Tageslicht trübt es sich nach wenigen Minuten, im direkten Sonnenlicht nach mehreren Sekunden. (Eder.)

Streicht man die Edersche Quecksilberchlorid-Ammoniumoxalatlösung[2]) auf gut geleimtes Papier, trocknet rasch und belichtet unter einem Negativ im Sonnenlicht ca. 2—5 Minuten, so entsteht ein unsichtbares Bild von Quecksilberchlorür. Als Entwickler dient nach A. Steigmann der Lumière sche Quecksilberverstärker: Lösung A. 1000 ccm Wasser, 180 g Natriumsulfit, 75 ccm Quecksilberchloridlösung 5proz. — Lösung B. 1000 ccm Wasser, 20 g Natriumsulfid, 20 g Paraphenylendiamin oder 10 g Metol. — Zum Gebrauche werden 50 Teile A. mit 5 Teilen B. gemischt[3]).

Mit einer etwas modifizierten Ederlösung erzielte Steigmann[4]) Bilder von ziemlich umfangreicher Gradation und guter Deckung. Gewöhnliches Zeichenpapier wird mit einer Mischung von 1 Teil einer 8proz. Sublimatlösung und 2 Teilen einer 8proz. Ammoniumoxalatlösung präpariert. Je nach der Menge des Ansatzes werden der Mischung einige Tropfen Salzsäure zugesetzt. Bei starken Salzsäurezusätzen arbeitet das Papier hart; ohne Zusatz von Salzsäure arbeitet das Papier weich und leicht schleierig. Im Verhältnis des Härterwerdens wird das Papier unempfindlicher, arbeitet aber auch klarer beim Entwickeln. Die Benutzung eines Photo-

---

1) Die lichtempfindliche wässerige Lösung eines Gemisches von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat reagiert im frisch gemischten Zustande langsamer gegen Licht als einige Zeit nach erfolgter Einleitung des Prozesses, zeigt also eine Art Induktionserscheinung, wie Eder nachwies. (Sitzungsberichte d. kais. Akad. d. Wiss. Wien. Okt. 1879).

2) Eders Aktinometerlösung (Quecksilber-Oxalat-Photometer). Die lichtempfindliche Lösung besteht aus einem Gemische von 2 Vol. einer Lösung von 40 g Ammoniumoxalat in 1 Liter Wasser mit 1 Vol. einer Lösung von 50 g Sublimat in 1 Liter Wasser.

3) Camera 1925, III. Bd. S. 215.

4) Phot. Rundsch. 1925, S. 301.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

meters ist notwendig, da eine direkte Veränderung des Papieres beim Kopieren nicht zu beobachten ist. Als Entwickler dient die Mischung wie oben angegeben, jedoch in konzentrierter Form: Lösung A. 1—2 g Metol oder Paraphenylendiamin in 50 ccm Wasser, 20 g Natriumsulfit. Lösung B. 100 ccm Sublimatlösung 2proz., 20 g Natriumsulfit. Davon werden gemischt 10 ccm A. mit 10 ccm B. und 30 ccm Wasser. Einige Tropfen 2proz. Sodalösung oder 5proz. Boraxlösung dem Entwickler zugesetzt beschleunigen die Entwicklung, doch ist darauf zu achten, daß die Quecksilberreduktion nicht zu energisch einsetzt und die Quecksilberschlammbildung zu schnell eintritt, die dem Bilde schaden würde.

Bei richtiger Belichtung ist das Bild in ca. 3 Minuten durchentwickelt; der Ton ist grauschwarz bei guter Gradation. Kohledruckähnliche Bilder erzielte Steigmann, indem er die Bilder nach der Entwicklung in verdünnter Fixiernatronlösung gut wässerte und dann in ein konzentriertes Senolbad[1]) bringt, in welchem die Bilder rasch einen tiefschwarzen Ton annehmen. Nach diesem Verfahren lassen sich gute Kombinationsdrucke herstellen und so den Bildcharakter noch beeinflussen. Für den ersten, den Schattendruck, präpariert man wie oben angegeben, kopiert und entwickelt; für den zweiten, den Lasurdruck, wird eine salzsäurefreie, einige Milligramm Eisenchlorid oder Eosin enthaltende Sublimat-Ammoniumoxalatlösung benutzt. Beim Auftragen der zweiten Präparation verschwindet der erste Druck, der jedoch bei der Entwicklung des Überdrucks sofort wieder erscheint.

Merkurilaktat und Ferrioxalat. Interessante Versuche über Quecksilbersalze in Verbindung mit organischen Eisensalzen wurden von F. Schömmer[2]) gemacht und von milchsauren und essigsauren Merkuriverbindungen ausgegangen. Die Salze entstehen sofort und leicht, wenn man Quecksilberhydroxyd mit den Säuren behandelt. Das Laktat, das milchsaure Quecksilbersalz, gab die besseren Kopierresultate, es hat jedoch die unangenehme Eigenschaft, leicht am Negativ festzukleben. Schömmer empfiehlt folgende Präparationslösungen:

Ferrioxalatlösung 1:10	1 ccm
Merkurilaktat konz.	5 Tropfen

1) Gesättigte Lösung von rotem oder schwarzem Selen, in kaltem 20% Natriumsulfit gelöst oder die im Handel befindlichen Senoltoner. Farbstoffzusatz-Eosin zu Eders Aktinometergemisch erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit, s. a. Bd. 1, 2. Teil, S. 46 (O. Gros).

2) Phot. Rundsch. 1925, Heft 20, S. 406.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zum Präparieren darf kein Gelatinepapier benutzt werden, da die Gelatine durch Quecksilbersalz sofort koaguliert wird. Am besten eignet sich ein Papier mit dünnem Stärkekleisteraufstrich. Bei einer Kopierdauer von ca. einer halben Stunde in der Sonne wird ein schönes braunes Bild erzielt. Um das Bild zu fixieren, wird ein 3proz. Formalinbad angewandt, dadurch wird der Stärkekleister gehärtet und die nicht zersetzten Eisen- und Quecksilbersalze entfernt. Nach dem Formalinbad ist schonend zu wässern und ist mit 2proz. Fixiernatronlösung zu tonen. Es entsteht ein schwarzbraunes Bild von Merkurothiosulfat. War nicht genügend ausgewaschen, so treten gelbe Flecken auf. Mit 1proz. Natriumsulfitlösung kann das Bild braun, mit je 1proz. Lösung Fixiersalz und Kupfersulfat violettschwarz, mit altem Entwickler reinschwarz entwickelt werden. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn anschließend an das 3proz. Formalinbad eine Lösung von folgender Zusammensetzung verwendet wurde:

Wasser	100 ccm
Formalin (40 proz.)	3 ccm
Kupfersulfat	1,5 g
Bromkalium	1,5 g

und darauf mit Entwickler geschwärzt wird. Die erzielten Resultate lassen sich mit denen der Silberauskopierpapiere vergleichen.

Quecksilberazetat und Ferrioxalat. Analog des von Schömmer (s. oben) beschriebenen Kopierverfahrens wird im „Amateur Photographer“[1]) ein Kopierverfahren mit Quecksilberazetat und Ferrioxalat mitgeteilt. Die gebrauchsfertige Sensibilisierungslösung besteht aus einer Mischung von 20 Teilen einer 10proz. Ferrioxalatlösung und 5 Teilen einer gesättigten Lösung von Quecksilberazetat. Empfohlen wird, mittels Wattebausches oder eines nicht in Metall gefaßten Pinsels die Lösung auf photographisches Rohpapier aufzutragen und im Dunkeln zu trocknen. Kopiert wird am vorteilhaftesten in der Sonne bei Benutzung recht kräftiger Negative. Zum Fixieren dient auch hier eine 3proz. Formalinlösung, wie auch die Wiederentwicklung mit 2proz. Fixiernatronlösung erfolgt. Es resultiert ein warmer Braunton; schwarze Bildtöne erzielt man, wenn zum Entwickeln ein stark gebrauchter Entwickler (wie für Silberkopierverfahren gebräuchlich) benutzt wird.

Quecksilberchlorid und Ferriammoniumzitrat. Ein mit 5 g Ferriammoniumzitrat, 25 ccm Wasser, 0,75 g Gelatine,

1) Ref. von Graphikus „Der Photograph“ 1927, S. 238.

12 ccm Wasser, 3 g Sublimat, 12 ccm Alkohol präpariertes Papier, unter einem Negativ belichtet, ergibt ein blaßbraunes Bild auf grünlichem Grund. Die Kopien werden gut gewaschen, kommen dann in ein Ammoniakbad 5:100, gut abgespült in einen normalen alkalischen Entwickler gebracht, worin sie nach kurzem Behandeln eine kräftige braune Farbe annehmen und blauschwarz auftrocknen. Der sich hier abspielende Prozeß scheint in der Bildung eines Ferromerkurosalzes zu bestehen, welches wasserlöslich ist und von Ammoniak unter Bildung von braunen basischen Salzen verändert wird (Valenta[1]).

Anschließend an frühere Arbeitsmethoden (s. S. 195) konnte A. Steigmann[2]) die interessante Feststellung machen, daß mehr oder weniger starke Gelatine-Vorpräparation des Rohpapieres den Bildcharakter wie die Empfindlichkeit und die Entwicklungsgeschwindigkeit weitgehend beeinflußt und bei geeigneter an das Platinverfahren angelehnter Präparation das Verfahren noch wesentlich verbessert.

Vorpräparationen wie für den Platindruck vorgeschrieben (s. S. 128) und auch die einfachen Übertragpapiere wie für den Pigmentdruck (s. Band 4, 2. Teil) gebräuchlich sind gut geeignet.

Kräftige Vorleimung mit geringerer Härtung gibt harte Drucke, während schwache Leimung mit stärkerer Härtung weich arbeitet. Sensibilisiert wird mit folgender Präparationsflüssigkeit: 6 g Sublimat, 1,5 g Natriumferrioxalat, 0,5 g Oxalsäure, 10 ccm 10proz. Kaliumchloratlösung. Zur Haltbarkeitserhöhung der Papiere kann man 2 g Kaliumchlorid zufügen. (In Anlehnung an den Sepiaplatindruck nach Jacoby s. S. 139.)

Auf gleichmäßiges Bestreichen der Papiere ist zu achten und dies muß bei gedämpftem Lichte geschehen.

Die Belichtung beträgt bei einem normalen Negativ 1 bis 2 Minuten in der Sonne, bei stark geleimtem Papier zirka 2 Minuten. Nach der Belichtung wird je nach Leimungsstärke 2—5 Minuten gewässert. Entwickelt wird mit einer Lösung, hergestellt durch Mischen von 2 Teilen A. mit 1—2 Teilen B. von folgendem Entwickler: Lösung A. 20 g entwässertes Natriumsulfit, 100 ccm Wasser, 1 g Sublimat, 1 g Bromkalium. Lösung B 12 g entwässertes Natriumsulfit, 100 ccm Wasser, 2 g Metol, 1,5 g krist. Soda.

---

1) Phot. Korresp. 1899, S. 404.
2) Phot. Industrie 1927, S. 390.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Entwicklung ist in 2—6 Minuten beendet und verläuft um so rascher, je weniger das Papier geleimt ist, und soll zu einem möglichst schwarzen Ton führen.

Bei sehr starker Leimung bleibt auch bei ausgedehnter Entwicklung das Bild braun. Nach der Entwicklung wird zirka 5 Minuten gewässert, bei stark geleimten Papieren länger, und in kochsalzhaltigem Wasser vorgewässert.

Zur Verbesserung des Tones kann im Platintonbad nachbehandelt oder die Senoltonung (wie Seite 196 erwähnt) angewandt werden.

Eine photographische Quecksilbersalzemulsion mit Entwicklung ließen S. E. Sheppard und J. H. Hudson von der Kodak-Co. patentieren. (U.S.P. 1602589 vom 4. November 1925.) Es wird hier Bezug genommen, daß die Empfindlichkeit einer Quecksilbersalzemulsion durch Zusatz eines Karbamides erhöht wird (analog der Schwefelsensibilisierung im Bromsilbergelatineverfahren.) (Abridged Scientific Publications, Eastman Kodak Comp., s. a. Phot. Journ. 65, S. 380, 1925. Phot. Ind. 1925, S. 1032; Kinotechnik 1925, Bd. 7, S. 515.)

Merkurizyanid und Ferriammoniumoxalat. (Brit. Journal of Phot. 1925, S. 430. Engl. Patent Nr. 232307.[1])

Nach der Patentbeschreibung wird Merkurizyanid in Verbindung mit noch einem Sensibilisator als das Ferrisalz einer organischen Säure, das Oxalat oder Tartrat eines Alkalimetalles, ein Alkalichlorid oder Chlorat zur Herstellung lichtempfindlicher Schichten benutzt. Als Präparationslösung dient folgende Zusammenstellung: Wasser 100 ccm, Ammoniumoxalat 1—2 g, Natriumoxalat 1—2 g, Kaliumoxalat 3—4 g, Eisenammoniumoxalat 5—10 g, Merkurizyanid 10—15 g.

Zur Herstellung einer lichtempfindlichen Schicht auf einem Zelluloidfilm wird solcher mit einer 10- bis 15prozentigen Lösung von Merkurizyanid in Methylalkohol, Azeton oder Amylazetat überzogen und, nachdem die Lösungsmittel verdampft, in folgende Lösung getaucht: Wasser 100 ccm, Ferrisulfat 6—20 g, Ammoniumoxalat 1—3 g, Natriumoxalat 1—3 g, Kaliumoxalat 2—5 g oder Wasser 100 ccm, Bromkalium 20 g, Ammoniumoxalat 8 g. Die belichtete Schicht braucht man nur mit Wasser auszuwaschen, um das Bild zu fixieren. Um die Haltbarkeit der Bilder sicherzustellen, wird emp-

1) Patent für M. Martinez; s. Phot. Industrie 1925, S. 927.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

fohlen, nach dem Waschen mit einer 2—10proz. Lösung von Silbernitrat vor- und mit Natriumthiosulfat oder Kaliumferrizyanid nachzubehandeln.

Alle diese Methoden sind vom theoretischen Standpunkte aus sehr interessant, wie denn auch die Methoden, bei denen ein Quecksilbersalz mit einem Eisensalz kombiniert zur Bildherstellung angewandt, mit einem alkalischen oder physikalischen Entwickler behandelt und nachfolgend getont wird, zu schönen Bildresultaten führen. Keines derselben fand aber in der Photographie praktische Verwendung.

In auffallender praktisch verwendbarer Weise beeinflussen Quecksilbersalze als Zusätze zu anderen lichtempfindlichen Silber-, Eisen-Platingemischen den photochemischen Prozeß. Es sei erinnert an die Herstellung von Sepia-Platinbildern unter Mitwirkung von Quecksilbersalzen (s. S. 138), an die Amphitypie (S. 26) und Chromat-Quecksilbergemische (s. Bd. IV, 2. Teil, S. 46/47), sowie auf die Verwendbarkeit der Quecksilberdämpfe zum Entwickeln von Daguerreotypbildern (s. Bd. II, 3. Teil, S. 23/24), dann auf das Verhalten gegen sensibilisierte Kupferplatten (s. S. 182), der Atmographie und Merkurographie (s. Bd. IV, 3. Teil, S. 393/96). Bei den meisten dieser Prozesse wirkt jedoch das Quecksilber nicht als primär lichtempfindliche Substanz, es kommt sonst nur durch einen sekundären Prozeß in die Bildsubstanz. Dies gilt auch bei den Silberkopien, welche mittels Quecksilberchlorid oder dergleichen mit sogenanntem Quecksilberverstärker behandelt werden.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

FÜNFZEHNTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MITTELS KOBALTSALZEN.

Das Kobalt gehört zur selben Gruppe von Metallen wie das Mangan und das Eisen, d. h. die Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen, welche diese Metalle mit anderen Elementen bilden, kommen einander sehr nahe. Die Kobaltoxydsalze werden wie die Eisenoxydsalze und Manganoxydsalze durch Einwirkung des Lichtes zu Oxydulsalzen reduziert.

Die dreiwertigen Kobalti-Verbindungen sind dunkelgrün gefärbt und werden in vielen Fällen in die beständigeren, rosenrot gefärbten Kobaltoverbindungen des zweiwertigen Kobalts übergeführt. Die Zone der Lichtempfindlichkeit liegt nach Plotnikow einerseits im blauen, andererseits im orangeroten Teile des Spektrums.

Das Kobaltioxalat $[Co_2(C_2O_4)_3]$ sowie das sauere Oxalat $[CoH_2 \cdot (CO_2O_4)_3]$ gehen im Lichte unter Abspaltung von Kohlendioxyd (analog dem Ferrioxalat) in Kobaltooxalat über nach der Gleichung $Co_2(C_2O_4)_3 = 2CoC_2O_4 + 2CO_2$, ähnlich verhält sich das Kobalti-Kaliumoxalat (Vranek, Zeitschr. f. Elektrochem. 1907, Bd. 23, S. 336).

Das Pentaaminonitrosokobalt zerfällt nach O. Kraft und H. Bürger (Proc. Chem. Soc. 1911, Bd. 27, S. 160) in seiner wässerigen Lösung beim Belichten in Kobalt-Hydroxyd, Stickstoffoxyd und Nitrat (durch Hydrolyse) nach der Formel:

$$Co_2(N_2O_2)(NH_3)_{10}(NO_3)_4 + H_2O \rightarrow Co(OH)_2 + 2NO + 4NH_4NO_3 + 6NH_3$$

Diese rote Lösung kann als Aktinometer benutzt werden.

Die Verwendung der Kobaltverbindungen in photographischen Kopierprozessen haben am genauesten die Gebrüder Lumière studiert. A. und L. Lumière[1]) zeigten, daß diese Reduktionsfähigkeit der Kobaltisalze zur Grundlage eines photographischen Verfahrens gemacht werden kann. Die große Unbeständigkeit der Kobaltoxydsalze, ihre rasche Zersetzung durch Wärme und durch reduzierende Substanzen sind die Ursache, daß die meisten von ihnen

1) Eders Jahrb. 1893, S. 60.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

nicht isoliert worden sind[1]). Wenn man versucht, die Kobaltoxyde in Säuren aufzulösen, so erhält man entweder Lösungen von Kobaltoxydsalzen, die sich ohne Reduktion nicht eindampfen lassen, oder Kobaltoxydulsalze.

Jedoch gelang es ihnen[2]), indem sie das käufliche Kobaltoxyd (resp. Kobaltoxydhydrat) in der Kälte mit einer konzentrierten Oxalsäure-Lösung behandelten, eine grüne Flüssigkeit zu gewinnen, welche eine Lösung von oxalsaurem Kobaltoxyd und hinlänglich beständig ist, um in der Photographie Verwendung zu finden. Zur Darstellung der lichtempfindlichen Kobaltlösung wurde Kobaltoxydulsalz mittels Natriumsuperoxyd gefällt, das entstehende Kobaltoxydhydrat sorgfältig mit warmem Wasser ausgewaschen, dann gesammelt und kalt mit Oxalsäure in gesättigter Lösung behandelt. Die Reaktion, welche bei einem Überschuß von Kobaltoxydhydrat vor sich gehen muß, kommt in einigen Stunden zum Abschluß und liefert eine grüne Lösung[3]), welche zum Sensibilisieren von gelatiniertem Papier verwendet wird.

Dies Papier wird im Dunkeln getrocknet und unter einem Negativ belichtet. Die Reduktion des Kobaltoxydsalzes geht sehr rasch von statten, sie nimmt unter gleichen Bedingungen bedeutend weniger Zeit in Anspruch als die Herstellung positiver Bilder mittels einer der gebräuchlichsten Silberauskopierpapiere.

Unter der Einwirkung des Lichtes geht das grüne Kobaltoxydsalz in das rosenrote Kobaltoxydulsalz über.

Zum Entwickeln des blassen Kobaltbildes entspricht am besten das rote Blutlaugensalz (Ferrizyankalium), indem dasselbe nur mit den Kobaltoxydulsalzen einem roten unlöslichen Niederschlag von Ferrizyan-Kobaltoxydul erzeugt. Man behandelt mit einer fünfprozentigen Lösung von Ferrizyankalium und wäscht gründlich aus, um das nicht durch das Licht reduzierte Kobaltoxydsalz und den Überschuß von Ferrizyankalium zu entfernen.

Das Bild ist blaßrot und nicht sehr intensiv, es ist eine Veränderung der Farbe und eine Verstärkung vorzunehmen, zu welchem Zwecke dasselbe mit einer Schwefel-Alkali-Verbindung behandelt

---

1) Vgl. Bd. 1, 2. Teil, S. 173/74.

2) A. und L. Lumière (Eders Jahrb. 1894, S. 203.)

3) In der Kälte ist die Lösung bemerkenswert stabil, so daß sie, an einem dunklen Orte aufbewahrt, monatelang der Einwirkung der Luft ausgesetzt werden kann, ohne daß irgendeine chemische Veränderung sich bemerkbar macht (Brit. Journ. of Phot. 1899 S. 295; ref. Eders Jahrb. 1900, S. 126 und 295).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wird, wodurch das Kobaltferrizyanür in das Sulfür (schwarzes Schwefelkobalt) übergeführt wird.

Die Behandlung mit einem Eisensalz würde blaue Bilder ergeben, verwendet man Nickelsalze, so würde man rote Bilder erhalten. Das Verfahren ist sehr einfach zu handhaben und liefert haltbare Bilder.

Entwickeln der Kobaltbilder mit organischen Substanzen.

Die Entwicklung der blassen Lichtbilder auf Kobaltpapier gelingt nach Art der Manganbilder (s. S. 166), jedoch verläuft der Prozeß bei Kobalt viel schwieriger (Lumière).

Während die Manganoxydsalze stark oxydierend wirken und mit einer großen Zahl von organischen Stoffen, z. B. den Phenolen, Aminen, Amidophenolen usw. Farbstoffe bilden, ist dies nicht in gleichem Maße bei dem Kobaltoxyd der Fall, welches die Fähigkeit zu oxydieren viel weniger aufweist.

A. und L. Lumière haben in dieser Richtung resultatlos Versuche mit einer bedeutenden Anzahl von Stoffen folgender Gruppen angestellt: Phenole und Amine (ein- und vielatomige, mit einfachem und zusammengesetztem Radikal) nebst ihren Derivaten und Salzen; Amidophenole nebst ihren Derivaten und Salzen; Pyridinbasen und ihre Derivate; Leukobasen usw.

Die Kobaltoxydbilder ließen sich nur mittels folgender Reagentien entwickeln und fixieren:

1. Hämatoxylin. Dasselbe liefert ein veilchenblaues Bild, das bei Einwirkung von Salzsäure rötlich wird.

2. Benzidin, Toluidin und ihre Chlorhydrate; dieselben rufen, indem sie durch das Kobaltoxydsalz an den durch das Licht nicht reduzierten Stellen oxydiert werden, intensiv blaue Färbung des Bildes hervor, welche durch Ammoniak in Braun, durch Salzsäure in Blaßgelb übergeführt wird.

Diese Art der Bilderzeugung scheint jedoch ungünstiger zu sein als die analoge mit Mangansalzen und wurde niemals in der Praxis verwendet.

Versuche mit anderen Kobaltsalzen.

Nach „British Journ. of Phot.“ (6. Mai, 19. Aug. und 30. Sept. 1898; Phot. Korresp. 1898, S. 590; Der Photograph 1898, Nr. 24 und 37) wurden Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Kobaltzitrat, -tartrat, -gallat angestellt und zwar in anderer Richtung als bei den vorhin beschriebenen.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zur Darstellung von Kobaltzitrat geht man aus von Kobaltoxydhydrat. Dieses wird hergestellt, indem man das im Handel erhältliche Kobaltnitrat oder -chlorid in Wasser löst und mit einer klaren Lösung von Chlorkalk in Wasser versetzt. Den ausfallenden braunen Niederschlag läßt man absetzen und zieht die überstehende Flüssigkeit ab, was man nach Ersatz des Wassers noch vier- bis fünfmal wiederholt. Das zuletzt zurückbleibende feuchte Kobaltoxydhydrat wird in eine Flasche gegeben und hält sich dort gut verkorkt Monate lang unverändert. Es dient als Ausgangspunkt zur Herstellung der verschiedenen Salze, von denen uns zuerst zitronensaures Kobaltoxyd interessiert. Das Kobaltoxydhydrat löst sich in der Wärme leicht in Zitronensäure zu einer fleischroten Flüssigkeit auf. Im Dunkeln und bei Lichtabschluß läßt sich die Lösung unverändert aufbewahren. Sie läßt sich auch zu einer dickflüssigen zähen Masse ohne Zersetzung eindampfen. Auch nach Monaten gibt eine verdünnte reine Lösung noch die Reaktionen eines Kobaltoxydsalzes, hingegen wird eine mit freier Säure oder einem Halogensalz versetzte Lösung schneller zu Kobaltoxydul reduziert. Bei längerem Aufbewahren gehen alle Kobaltoxydsalzlösungen in die betreffenden Oxydule über und zwar auch im Dunkeln.

Man stellt sich eine wässerige Lösung von 1:30 her und badet darin ungeleimtes Papier etwa 5 Minuten lang, läßt im Dunkeln trocknen und exponiert unter einem Negativ. Bei dem mehrfachen Wiederholen dieses Versuches, wobei das Belichten sowohl im Sonnenlicht wie im zerstreuten Tageslicht stattfand und die Expositionen von fünf Minuten bis zu ebenso vielen Tagen dauerten, konnte kaum auch nur die leiseste Spur eines Bildes wahrgenommen werden. In einigen Fällen wurde konstatiert, daß das Papier Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufgenommen hatte. Diese Eigenschaft besitzt das Salz aber an und für sich, sie ist keine Folge der Belichtung. Nun versuchte man, von dem exponierten Papier kleinere Proben mit folgenden wässerigen Lösungen zu entwickeln. Mit doppeltchromsaurem Kalium, rotem Blutlaugensalz, verdünntem Ammoniak, gallussaurem Natron, Nitroprussidnatrium, salpetersaurem Blei und Rhodankalium, aber immer mit dem gleichen Mißerfolg. Diese Ergebnisse waren nicht besonders ermutigend und schienen fast darauf hinzudeuten, daß man Kobaltzitrat nicht zu den lichtempfindlichen Salzen zählen dürfte. Allein der letzte Versuch bewies das Gegenteil.

Ein Stück mit der Kobaltzitratlösung getränktes Papier wurde ziemlich lange dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, dann in eine

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wässerige Lösung von Rhodankalium gebracht und nach einer Viertelstunde in Wasser, das mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert war. Es erschien nun ein schwaches, aber bestimmtes Bild von blauer Farbe, das aber allmählich wieder verschwand, in dem Maße als die ganze Papieroberfläche die bläuliche Färbung annahm. Der Versuch, dasselbe Resultat oder ein besseres zu erhalten durch Vermischen einer Rhodankaliumlösung mit einigen Tropfen Salpetersäure, gab selbst nach längerem Liegenlassen in dieser Lösung kein Bild.

Es scheint hiernach, als ob das Rhodansalz in der Weise auf das im Lichte reduzierte Kobaltsalz wirkt, daß sich zuerst ein unsichtbares Sulfozyankobaltbild bildet, welches durch die Säure zu einem sichtbaren Bilde zersetzt wird.

Tränkt man Kobaltzitratpapier nach dem Trocknen mit 3proz. Kaliumbichromatlösung, trocknet neuerdings und belichtet im Sonnenlichte, so entsteht nach beiläufig 5 Minuten ein Bild in schön blauer Farbe, welches bei weiterer Belichtung wieder verschwindet. Badet man Papier der Reihe nach in Kobaltzitrat-, gesättigter Bichromat- und dann in Natriumkarbonatlösung, so steigt die Empfindlichkeit. Versuche, diese Bilder zu fixieren, mißlangen (Brit. Journ. Phot. 19. Aug. 1898; Der Photograph, 1898, Nr. 37, S. 148).

Kobalttartrat auf Arrowrootpapier ist lichtempfindlich. Wird das Papier unter einem Negativ während einer Stunde dem Lichte ausgesetzt, dann in wässeriger Ferrozyankaliumlösung gebadet, so entsteht eine violett-graue allgemeine Färbung; nach dem Waschen und Trocknen ist die Farbe grün. Taucht man es dann in eine Lösung von Kaliumnitrat, welche mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht ist, so wird die Farbe purpurgrau und ein schwaches photographisches Bild erscheint. Gallussäure-Natriumazetat-Entwickler macht die Farbe dunkler grau. Ein anderer Versuch besteht darin, das Kobalttartratpapier 24 Stunden lang dem Sonnenspektrum auszusetzen, dann in Bleinitratlösung zu tauchen, worin kaum eine Änderung sichtbar wird; dann fügt man allmählich Merkuronitrat zu, wonach ein gelblichbraunes Bild erscheint. Das Grün wirkt am stärksten, weniger Orange und Blau, ziemlich stark Rot.

Kobaltgallat (durch Auflösen von Kobalthydroxyd in wässeriger Gallussäure) auf Papier ist in trockenem Zustande lichtempfindlich und gibt nach zehnstündiger Belichtung in der Sonne ein schwaches bräunliches Bild.

Taucht man Papier in Kobaltzitratlösung, dann nach dem Trocknen in Zyankaliumlösung, so ist das getrocknete Papier lichtempfind-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lich. Es ändert sich allerdings selbst bei mehrstündiger Belichtung in der Sonne nicht sichtbar, aber Behandeln mit Binatriumarsenphosphat und etwas Ammoniak gibt eine Bildspur. Günstiger ist Kobaltsulfozyanid, welches durch Bestreichen von Papier mit Rhodanammonium, Trocknen, Behandeln mit Kobaltzitrat und neuerlichem Trocknen erhalten war; das Licht erzeugt ein schwach rötliches Bild darauf. Kobaltstannat ist schwach lichtempfindlich, ebenso Kobaltnitrit (Brit. Journ. of Phot. 1898, S. 659).

In einer neuen Serie von Versuchen wird im „Brit. Journ. of Photography“ 1899, S. 295, eine Reihe von sensiblen Kobaltverbindungen beschrieben, welche auf größeres Interesse Anspruch machen können.

Versuche mit milchsaurem Kobaltoxyd. Das zu diesen Versuchen verwendete Salz wurde durch doppelte Umsetzung hergestellt. Nicht vorpräpariertes Papier wurde mit einer Lösung von zitronensaurem Kobaltoxyd überzogen und im Dunkeln getrocknet. Eine starke, wässerige Lösung von milchsaurem Natrium wurde dann zum Überziehen des präparierten Papieres verwendet. Es zeigte sich jedoch, daß das auf diese Weise gebildete Kobaltoxydsalz eine zu starke Affinität für Feuchtigkeit hatte, als daß der Trockenprozeß sich erfolgreich hätte durchführen lassen. Nach normaler Trocknung unter einem Negativ belichtet, wurde im Verlauf von 12 Stunden ein ziemlich kräftiges Bild von ziegelroter Farbe erzielt, dessen Details jedoch infolge der auflösenden Wirkung des absorbierten Wassers stark fleckig erschienen. Zufolge des stark hygroskopischen Charakters kommt das milchsaure Kobaltoxyd für praktische Kopierverfahren nicht in Betracht.

Versuche mit Ferrozyankobaltoxyd. Zu diesem Versuch wurde nicht vorpräpariertes Papier mittels einer starken, wässerigen Lösung von Ferrozyankalium und, nachdem man es im Dunkeln hatte trocknen lassen, mit einer schwachen Lösung von zitronensaurem Kobaltoxyd lichtempfindlich gemacht. Nach der zweiten Trocknung zeigte sich, daß eine ganz geringe Reduktion des Kobaltoxydsalzes eingetreten war, indem das Papier durchweg eine stark blaßgrüne Färbung aufwies. Wurde das Papier unter einem Negativ einige Minuten diffusem Tageslicht ausgesetzt, so entstand ein deutliches gelbgrünes Bild, aus Ferrozyankobaltoxydul bestehend.

Behandelte man das Bild mit einer wässerigen Lösung von Zinnchlorid, so wurde die grüne Farbe etwas verstärkt, jedoch wurden die Kontraste nicht schärfer. Eine schwache Lösung von übermangan-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

saurem Kalium bewirkte einen violetten Niederschlag, jedoch gingen die Details des Bildes verloren; eine alkoholische Lösung von Gallussäure, wie auch eine wässerige Lösung von Kalziumhypochlorid übte keine sichtliche Wirkung auf das Ferrozyankobaltoxyd-Bild aus. Eine wässerige Lösung von Orthophosphat, durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht, erwirkt einen rötlichbraunen Niederschlag; die Details des Bildes werden dunkler, jedoch nicht schärfer. Wurde der Druck in eine wässerige Lösung von Kupferchlorid gebracht, so trat ein Farbenwechsel von Grün zum Purpurbraun ein, ohne daß jedoch die Licht- und Schattenintensitäten sich merkbar änderten. Ferrizyankobaltoxyd scheint an und für sich wenig empfindlich gegen aktinische Einwirkung zu sein.

Wurde Papier mit einer Lösung von zitronensaurem Kobaltoxyd und dann nach dem Trocknen mit einer starken, wässerigen Lösung von Ferrizyankalium lichtempfindlich gemacht, so zeigte sich bei dem zweiten Trocknen, daß das Ferrizyankalium die Kobaltoxydverbindung teilweise zu Kobaltoxydulsalz reduziert hatte, wodurch ein blaßrötlicher Niederschlag hervorgerufen worden war.

Für einen zweiten Versuch wurde ein Papier zuerst mit der Ferrizyankalium-Lösung und nach dem Trocknen mit einer Lösung von zitronensaurem Kobaltoxyd, der vorher 1—2 Tropfen Essigsäure zugesetzt waren, lichtempfindlich gemacht. Wiederum wurde, ohne daß Licht einwirken konnte, das Kobaltoxydsalz in solchem Grade reduziert, daß es zu photographischen Zwecken unbrauchbar wurde. Wurde die zuletzt erwähnte Präparation auf ein Papier aufgetragen, welches vorher mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbichromat lichtempfindlich gemacht war, so zeigte das Papier nach dem Trocknen einen rotvioletten Anflug von bedeutender Tiefe, der auf die Bildung von Ferrozyankobaltoxydul zurückzuführen sein dürfte. Wurde das so präparierte Papier 30—35 Stunden unter einem Negativ belichtet, so ergab sich ein Bild von höchst eigenartigem Charakter. Die lichtempfindliche Oberfläche war fast weiß gebleicht an den im Negativ im stärksten gedeckten Stellen, welche also die stärksten Lichter des positiven Bildes darstellen. Der rote Grund schien sich wenig verändert zu haben. Das Bild verdankt seine Entstehung völlig dem Verschwinden des ursprünglichen im Dunkeln gebildeten Niederschlages. Die Rückseite des Druckes zeigte dagegen ein positives Bild von tiefer Purpurfarbe, dessen hellste Lichter durch das Gelb der unveränderten Bichromatschicht dargestellt wurden. Wässerige Lösungen von Orthophosphat und Ammoniak, sowie

Kalziumhypochlorid konnten keine sichtbare Farbenveränderung hervorrufen, Zinnchlorid brachte einen geringen Farbenwechsel, übermangansaures Kalium lieferte eine braune Färbung, doch vernichtete es durch seine Einwirkung auf das Papier die Klarheit des Bildes.

Alle diese Methoden haben nur theoretisches Interesse; sie sind in ihrem gegenwärtigen Stadium zu unvollkommen, um praktisch verwendet werden zu können.

F. W. Edwards brachte im „Amateur Photographer", Nr. 1446, eine Zusammenstellung über die bisherige Verwendungsweise von Kobaltsalzen in photographischen Prozessen. Es wurden verschiedene Kobaltsalze auf Grund der Eigenschaft ihrer Reduktionen durch das Licht zur Herstellung photographischer Schichten versucht, aber als einziges in Betracht kommendes Verfahren ist dasjenige anzusehen, welches von den Gebrüdern Lumière ausgearbeitet wurde. („Phot. Rundschau" 1912, S. 225. Eders Jahrb. 1913, S. 440.)

Kobalt-Eisenkopierprozeß.

Durch Kombination von lichtempfindlichen Kobalt- mit Eisensalzen kann man nach J. Burian (Atelier d. Photogr. 1921, Bd. 28, S. 42 u. 58) photographische Kopierpapiere erhalten, die Bilder von ähnlichem Aussehen, wie das von schwefelgetonten Bromsilberpapier ist, geben. — Es wird ein Teil einer 30 prozent. Lösung von saurem Kobaltioxalat [$H_2Co \cdot (C_2O_4)_3$] mit zwei Teilen Ferriammoniumoxalat gemischt, auf Papier gestrichen und ohne Erwärmen getrocknet. Das Papier ist etwa 30 Stunden haltbar. — Man kopiert bei künstlichem Licht mit einem Photometer.

Die Kopien werden mit 1 prozent. Lösung von rotem Blutlaugensalz entwickelt, gewaschen, kurze Zeit in 1 prozent. verdünnte Salzsäure getaucht, wieder gewaschen und mit verdünnter Natriumsulfidlösung (1 : 400) getont.

Die Verwendung der Kobaltsalze zur primären Bilderzeugung bei dem Katatypieverfahren s. Bd. IV, 3. Teil, S. 400/401; ferner S. 13, 50, 235, 281 und 283.

H. Frieser untersuchte die Photochemie des Kobalt-triaminnitrites. Es wurde die Photochemie des $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ untersucht in der Hoffnung, die katalytischen Eigenschaften des bei der Photolyse entstehenden Co_2O_3 photographisch (Katatypie!) verwenden zu können. Diese Versuche haben vorläufig zu keinem praktisch brauchbaren Ergebnis geführt. Da die Dunkelzersetzung und die Photolyse des $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ zu gleichen Endpunkten führen und scheinbar in gleicher Weise erfolgen, wurden die beiden Arten der Zersetzung näher untersucht. Es stellte sich heraus, daß beide Vorgänge verschieden verlaufen (Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration, Auftreten von Zwischenprodukten). Der Ausnutzungskoeffizient der Wellenlänge 366 $\mu\mu$ ist etwa 0,2 mal pro quant. (Phot. Indust. 1928, S. 626.)

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SECHZEHNTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MIT ZERIUMSALZEN.

Die Zeriumsalze lassen sich in zwei Hauptreihen unterscheiden, einerseits die Zeriumoxydulsalze, welche sich vom Zeriumsesquioxyd (Ce_2O_3) ableiten, anderseits die Zeriumoxydsalze, welche dem Zeriumdioxyd (CeO_2) entsprechen. Die ersteren sind überaus stabil, die Zeriumoxydsalze dagegen erleiden schon durch schwache Reduktionsmittel eine Zersetzung, einige, vor allem die organischen, zersetzen sich sogar nach ihrer Bildung von selbst, so daß es bisher nicht möglich gewesen ist, sie zu isolieren. Der Umstand, daß die Zeriumoxydsalze sich so leicht reduzieren lassen, gab A. und L. Lumière[1]) Veranlassung, die Einwirkung des Lichtes auf diese Stoffe zum Gegenstande von Untersuchungen zu machen, welche als Ausgangspunkt für interessante photographische Verfahren dienen können.

Von den anorganischen Salzen dieser Art, welche lichtempfindliche Schichten lieferten, sind hervorzuheben das schwefelsaure und salpetersaure Zeriumoxyd, die man erhält, wenn man Zeriumoxydhydrat in Schwefelsäure bzw. Salpetersäure auflöst. Mit Lösungen dieser Salze wird gelatiniertes Papier präpariert, welches durch Zeriumoxydsalze intensiv gelb wird. Dieses wird im Dunkeln getrocknet. Unter einem Diapositiv dem Lichte ausgesetzt, zeigt sich, daß unter allen durchsichtigen Teilen des Positivs das Zeriumoxydsalz durch die Lichtstrahlen in das Zeriumoxydulsalz reduziert wurde, wobei das Papier sich infolgedessen an diesen Stellen entfärbte. Diese allmähliche Entfärbung gibt einen Anhalt, die Stärke der Einwirkung des Lichtes zu beurteilen und im geeigneten Augenblicke zu unterbrechen. Das so erhaltene Bild muß mittels eines Reagens behandelt werden, welches die Tonung des Zeriumoxydulsalzes von dem Zeriumoxydsalz derart ermöglicht, daß das Bild kräftiger hervortritt und fixiert wird. Behandelt man die mittels der Zeriumsalze erhaltenen Bilder in derselben Weise mit organischen

1) Revue de Phot. Mai 1893. Eders Jahrb. 1894, S. 201.

Entwickler-Substanzen, wie Manganbilder (s. S. 168), so werden an denjenigen Stellen, wo das Zeriumoxydsalz nicht durch das Licht reduziert worden ist, durch Oxydation Farbstoffe gebildet und fixiert; man braucht nur noch durch Auswaschen den Überschuß des Reagens sowie des Zeriumoxydsalzes zu entfernen, um ein endgültig fixiertes Bild zu erhalten. Von Wichtigkeit ist, daß der entstandene Farbstoff unlöslich ist, damit er nicht weggewaschen werden kann.

Indem A. und L. Lumière vergleichsweise die Einwirkung der Zeriumoxydsalze mit denen der Eisenoxyd-, Kobaltoxyd- und Manganoxydsalze auf eine große Zahl von Körpern aus der aromatischen Reihe feststellten, um zu einem Urteil über ihre Anwendbarkeit für photographische Zwecke zu gelangen, haben sie gefunden, daß die Zeriumoxydsalze Farben-Reaktionen in viel größerer Zahl als die übrigen Salze liefern.

Von den besonders charakteristischen Reaktionen mögen die folgenden hier Erwähnung finden:

In saurer Lösung erhält man bei Anwendung von Phenol graue Bilder; grüne bei Benutzung von Anilinsalzen; blaue mittels α-Naphthylamin; braune durch Amidobenzoesäure; rote durch Anwendung von Parasulfanilsäure und grüne bei Benutzung der Orthotoluidinsalze usw. Arbeitet man mit ammoniakalischer Lösung, so treten in den Bildern andere Farben auf, z. B. erhält man mittels Anilin violette, mit Naphthylamin rote Bilder usw.

Die mit Zeriumoxydsalzen präparierten Papiere zeigen eine merklich höhere Lichtempfindlichkeit als die mit Eisenoxyd- und Manganoxydsalzen präparierten, sodaß die Möglichkeit vorhanden ist, daß sie eine bedeutende Verwendung für photographische Prozesse finden können. Es sei noch darauf hingewiesen auf die Verwendung der Zeriumsalze beim Beizfarbenverfahren in Verbindung mit Ferri- und Ferroverbindungen zum Festhalten der Farbstoffe (s. Bd. IV dieses Handbuches, 2. Teil, S. 421); ferner als Zusatz beim Ozobromverfahren als Zerbichromat zur Erzielung besonderer Bildwirkung (vgl. Bd. IV, 2. Teil, S. 307/09).

Es ist bemerkenswert, daß eine Lösung von Zerinitrat in Salzsäure katalytisch durch Chlorsilber unter Entfärbung zersetzt wird (R. Lang, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1927, Bd. 60, S. 1839).

SIEBZEHNTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MIT VANADIUMSALZEN.

Die Salze des Vanadiums sind zum Teile lichtempfindlich und wurden als Zusätze zu lichtempfindlichen Chromsalzen[1]), teils für sich allein zu photographischen Kopierverfahren versucht. Genauere Untersuchungen über die photographischen Eigenschaften der Vanadinverbindungen stellten Liesegang[2]) und die Gebrüder Lumière[3]) an.

Vanadinsaures Ammoniak gibt auf ungeleimtem Papier nach mehrtägiger Belichtung unter einem Negativ ein schwach blaues Positiv; geleimtes Papier verhält sich ungünstiger. Eine wässerige Lösung von Ammoniumvanadinat gemischt mit Ameisensäure ist stark lichtempfindlich und wird im Lichte blau (Liesegang).

Das Vanadinchlorür, das phosphorsaure und das weinsaure Vanadin sind auf Papier lichtempfindlich.

Die lichtempfindlichsten Vanadiumsalze erhält man nach A. und L. Lumière, wenn man von der vanadigen Säure ausgeht, welche man durch Einwirkung von salpetriger Säure auf vanadinsaures Ammoniak erhalten hat. Behandelt man in der Kälte die vanadige Säure mit konzentrierter Salzsäure, so entsteht eine rote Lösung von Vanadiumchlorür; dieselbe wird beim Verdünnen mit Wasser (dagegen viel weniger durch eine Mischung von Wasser und Alkohol) zersetzt, soll also vor der Verwendung nicht verdünnt werden. Präpariert man damit ein gelatiniertes Papier und belichtet unter einem Positiv, so erhält man rasch eine undeutliche Lichtbildung (Reduktionserscheinung), welche man mit aromatischen Aminen verstärken und fixieren kann nach der für die Mangansalze (s. S. 168) angegebenen Methode.

---

1) Mischungen von Ammoniummetavanadinat mit Ammoniumbichromat, bei dem die vanadinsauren Salze als Beize für gewisse Farbstoffe wirken, s. Bd. 4, 2. Teil, S. 46. Anwendung von Vanadinsäure beim Anilindruck. S. Bd. 4, 2. Teil, S. 460. Beizfarbenbilder mit Vanadinsalzen, Bd. 4, 2. Teil, S. 423.

2) Jahresbericht f. Chemie 1874, S. 171. Phot. Archiv 1893, S. 210.

3) Eders Jahrbuch 1895, S. 65.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das phosphorsaure Vanadiumsalz, welches man durch Erhitzen von vanadiger Säure mit phosphoriger Säure auf etwa 150° erhält, zersetzt sich weniger leicht unter dem Einflusse des Wassers als das Chlorür, ist aber auch weniger lichtempfindlich (Lumière).

Das weinsaure Kalium-Vanadiumsalz, welches man durch Schütteln von Vanadiumpentoxyd (Va_2O_5) mit einer kalten Lösung von Kaliumbitartrat (doppelt weinsaures Kalium) erhält, bildet eine gelbe Lösung. Das damit präparierte Papier ist sehr lichtempfindlich, auch ist das Papier mehrere Wochen ohne Veränderung haltbar.

Die Farbenreaktionen, welche man mit allen diesen Präparaten erhält, sind aber viel schwächer als diejenigen mit Mangansalzen, was der relativ schwachen oxydierenden Wirkung der Vanadiumsalze zuzuschreiben ist (A. und L. Lumière).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ACHTZEHNTES KAPITEL.

PHOTOGRAPHISCHE BILDER MIT ARSEN.

Hugo Janistyn in Wien erhielt auf ein Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder mit gelbem Arsen das Österr. Patent Nr. 87809 vom 20. September 1920. — Gelbes Arsen wird in Kollodium, Gelatine o. dgl. emulgiert, die Emulsion auf Glasplatten oder Papier aufgetragen und in der Kamera belichtet, wobei sich das gelbe Arsen an den belichteten Stellen in schwarzes Arsen verwandelt. Entwicklung und Fixierung geschehen durch ein Benzolbad, welches das unveränderte, gelbe Arsen herauslöst („Chem. Zentralbl." 1922, Bd. IV, techn. T., S. 731).

Hierzu ist zu bemerken, daß die Umwandlung der gelben Modifikation des Arsens in die schwarze durch Lichtwirkung von G. Link (1899) entdeckt wurde. — H. Erdmann u. H. V. Unruhe (1902) untersuchten diese Lichttreaktion genauer und beobachteten die Umwandlung des gelben Arsens zum tiefen Schwarz schon nach 1 Minute langer Einwirkung des direkten Sonnenlichtes. Das gelbe Arsen behält seine namhafte Lichtempfindlichkeit auch bei großer Kälte (siehe Eder, Photochemie, dieses „Handbuch" Bd. I, 2, 1906, S. 109).

(Eder erhielt im Jahre 1907 durch Prof. Erdmann reines gelbes Arsen, konnte seine große Lichtempfindlichkeit in dünnen Schichten auf Papier bestätigen; aber eine praktische Verwendung ist wegen der enormen Giftigkeit des gelben Arsens nicht zu denken.— Das Patent Janistyns ist wohl nicht gerechtfertigt, aber es wird niemanden einfallen, dasselbe zu bestreiten, da es als photographisches Verfahren wertlos, ja unmöglich ist. — E.)

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

NEUNZEHNTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MIT MOLYBDÄN- UND WOLFRAM-SALZEN.

Schwefelsäurehaltige Molybdänsäurelösung färbt sich nur bei Anwesenheit organischer Substanzen (wie Alkohol, Zucker usw.) im Lichte blau und die entstehende Farbe verschwindet im Dunkeln nicht mehr (Eder, Sitzungsbericht d. kais. Akad. Wiss. Wien, 1885).

Lösungen von Ammoniummolybdat, die mit Spuren organischer Substanzen (Alkohol, organische Säuren) versetzt waren, verhalten sich in der gleichen Weise (Liesegang)[1]).

Molybdänsaures Ammoniak kopiert auf Papier, namentlich bei Gegenwart organischer Säuren kräftig blau aus, aber das blaugefärbte Produkt löst sich beim Waschen mit Wasser ebenso wie das unbelichtete (Liesegang, Phot. Archiv 1893, S. 210).

Niewenglowski[2]) präparierte gelatiniertes Papier mit einer Lösung von käuflichem molybdänsauren Ammoniak ($Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4H_2O$), trocknet im Dunkeln und belichtet im Sonnenlicht; es entsteht ein blaues Bild, welches aus Molybdänoxyd (Gemisch von MoO_2 und Mo_2O_3) besteht. Eine mit Salzsäure angesäuerte Molybdänlösung ist weniger lichtempfindlich.

Oxalmolybdänsäure hält sich im Finstern unverändert, wird in Gegenwart von Feuchtigkeit im Lichte blau; man kann damit Papierkopien herstellen.

Nach D.R.P. Nr. 206320 Mai 1907 für die Neue Photogr. Gesellschaft Berlin wird die Herstellung von Molybdänpapieren mittels eines Molybdän-Oxalsäuregemisches folgendermaßen beschrieben: In 400 ccm Wasser werden 20 g Oxalsäure gelöst und nach und nach in die auf 80—90° C erwärmte Lösung etwa 18 g Molybdäntrioxyd

---

1) Eders Jahrb. 1894, S. 50.

2) Eders Jahrb. 1895, S. 24. — Niewenglowski empfiehlt ein Gemisch von Molybdänsäure mit einer Kaliumbichromatlösung, der Salzsäure zugesetzt ist (durch Salzsäure wird Hydrat frei). Papier damit präpariert und im Dunkeln getrocknet nimmt eine blaßgrüne Färbung an (beginnende Reduktion). Es kopiert sehr schnell ein blaßblaues Bild.

SLUB Dresden

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

eingetragen. Diese Lösung läßt man auskristallisieren, die Kristallkrusten werden im Dunkeln aufbewahrt; sie sind leicht in Wasser löslich. Die mit dieser Lösung präparierten Papiere lassen sich nach ihrer Belichtung mit folgenden Lösungen gleichzeitig entwickeln und fixieren. — Für blaue Töne: 0,6 g Ferrizyankalium, 0,6 g Ferrichlorid, 2,5 g Oxalsäure, 0,8 g Chlornatrium, 200 ccm Wasser. Für braune Töne: 1 g Urannitrat, 1 g Ferrizyankalium, 1,5 g Oxalsäure, 120 ccm Wasser. Für rote Töne: 0,25 g Kupfersulfat, 1,5 g Kalziumzitrat, 0,4 g Chlornatrium, 0,2 g Ferrizyankalium, 50 ccm Wasser.

Zur Herstellung von Molybdänkopien empfiehlt Thorne Baker[1]) folgende Methode: 1 g metallisches, pulverförmiges Molybdän wird mit Königswasser behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung bis auf 20 ccm mit Wasser verdünnt und filtriert. Im Filtrat wird 1 g Gelatine ungefähr eine Stunde eingeweicht und im Wasserbad unter Rühren erwärmt, bis die gelatinöse Masse gelöst ist, barytiertes oder photographisches Rohpapier mit der Lösung bestrichen und im Dunkeln getrocknet. Am besten ist im Sonnenlicht zu kopieren, bis die nötige Kraft erreicht ist. Zum Fixieren dient 1proz. Essigsäurelösung, die Farbe des Druckes bleibt unverändert. Kaliumferrizyanid, Goldchlorid, Tannin, Ferrosulfat bringen keine sichtbaren Veränderungen hervor, noch ändern sie den Ton. Kobaltferrizyanid verleiht den Kopien einen blaugrünen Ton.

Über Kopierverfahren mit Molybdänsalzen s. Perth in „Brit. Journ. of Phot." 1903, S. 451.

Nach einem französischen Patent J. de Ruiter (Nr. 380502, 1907)[2]) wird Papier mit Gelatine, Eiweiß usw. überzogen und mit einer Lösung von Molybdänsäure oder deren Salzen, welche freie Säure enthalten, sensibilisiert. Die belichteten Papiere werden beim Behandeln mit einer Lösung von Barium- oder Aluminiumazetat unlöslich. Schließlich wird gewaschen.

Liesegang konstatierte die Lichtempfindlichkeit der Wolframsäure. Wird Papier mit Natriumwolframatlösung, dann mit Salzsäure behandelt, so wird es im Licht blau (Phot. Archiv 1865, S. 152). Wird Papier mit Lösungen von Natriumwolframat und Zitronensäure bestrichen, so tritt am Lichte Blaufärbung ein. — Mischungen von Natriumwolframat mit Rhodanammonium und Gummiarabikum werden im Lichte unlöslich (Liesegang, Phot. Archiv 1893, S. 180). — Die durch Salzsäure und Natriumwolframat gefällte Wolframsäure wird bei Gegenwart gewisser organischer Substanzen zu blauem Wolframoxyd reduziert (Wassiljewa, Chem. Ztg. 1912, Bd. 36, S. 199).

---

1) The Phot. Journal 1901, ref. Eders Jahrb. 1902, S. 468.
2) Brit. Journ. of Phot. 1908, S. 146, ref. Eders Jahrb. 1908, S. 32.

ZWANZIGSTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MIT BLEISALZEN.

Schwefelblei oxydiert sich im Lichte in dünnen Schichten rasch zu Bleisulfat; Schönbein[1]) erzielte photographische Kopien auf Schwefelbleipapier. Steinheil[2]) erzeugte gleichfalls auf diesem Wege Kopien (s. a. Bd. I, Teil 2, S. 21, 112 und 157).

Wird ungeleimtes Papier mit Bleinitrat behandelt, und dann Schwefelwasserstoff einwirken lassen, so wird Schwefelblei (PbS) erzeugt. Durch mehrstündige Belichtung bei kräftigem Sonnenlicht und gleichzeitigem Luftzutritt bildet sich weißes Bleisulfat ($PbSO_4$). Feuchtigkeit befördert die Reaktionsgeschwindigkeit (Schönbein[3]). Auf Grund der viele Jahre lang bekannten Reaktion, daß Jodblei im Lichte Jod verliert und beigemengte Stärke blau färbt (s. Bd. I, 2. Teil, S. 154), suchte man ein Kopierverfahren zu gründen (Brit. Journ. of Phot. 1891, S. 613; Eders Jahrb. 1892, S. 442); in der Tat ist das Jodblei-Stärkepapier in hohem Grade lichtempfindlich, gibt jedoch nur matte Kopien, deren Bildsubstanz (Jodstärke) sehr vergänglich ist. (Valenta, Eders Jahrbuch 1892, S. 442). Zur Herstellung solcher Bleikopien kann man folgendermaßen verfahren: Man läßt Papier auf einer Lösung von 150 g Bleiazetat, 2,5 ccm Essigsäure und 450 ccm Wasser 5 Minuten schwimmen, trocknet und sensibilisiert auf einer Jodkaliumlösung (1:3). Es wird gelbes Jodblei (PbJ_2) gebildet. Nach dem Trocknen wird das Papier wieder schwach angefeuchtet und unter einem Negativ 5—60 Sekunden im Sonnenlicht kopiert. Es entsteht ein grünes Bild auf gelbem Grunde, welches nach Baden in einer gesättigten Lösung von Chlorammonium (durch Entfernung des gelben Jodbleies) blau auf weißem Grunde erscheint. Der Versuch gelingt am besten, wenn das Papier mit Stärkekleister vorpräpariert war. Das blaue Bild verschwindet

---

1) Fortschritte der Physik 1850, S. 522.

2) Phot. Mitteil. Bd. 8, S. 188.

3) Schönbein, Über den Einfluß des Sonnenlichtes auf die chemische Tätigkeit des Sauerstoffs 1850.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

beim Behandeln mit Natriumsulfit oder Ammoniak sowie auch freiwillig beim längeren Liegen an der Luft.

Die blaue Bildsubstanz ist Jodstärke, welche durch Abspalten von Jod aus dem Jodblei und dessen Einwirkung auf die im Papier enthaltene Stärke entsteht. Da Jodstärke bekanntlich ein unbeständiges Produkt ist, hat diese Kopiermethode keinen praktischen Wert.

Lüppo-Cramer [1]) emulsionierte Jodblei in Gelatine, belichtete im Tageslicht einige Stunden (es entsteht eine schwache Dunkelfärbung) und entwickelt mit saurer Metollösung und Silbernitrat. (Niederschlag von metallischem pulverigen Silber an den Bildstellen.) Das Bild läßt sich auch mit Stärkelösung entwickeln, wobei die Stärke als Sensibilisator wirkt (s. Bd. I, Teil 2, S. 155).

Eine technische Verwendung haben alle diese photographischen Verfahren mit Bleisalzen nicht gefunden.

---

1) Eders Jahrb. 1903, S. 35.

EINUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

KOPIERVERFAHREN MIT ZINNSALZEN.

Einige Zinnoxydulsalze (Stannosalze) sind in Gemischen mit organischen Substanzen auf Papier lichtempfindlich, indem sie unter dem Einfluß des Lichtes oxydiert werden, während sonst im allgemeinen die lichtempfindlichen Metallsalze reduziert werden. R. E. Liesegang[1]) beschrieb die Anwendung dieser Reaktion zu Kopierverfahren: Tränkt man geleimtes Papier mit einer wässerigen Lösung von Zinnbromür, läßt im Dunkeln trocknen, belichtet das Papier zehn Minuten lang im Sonnenlicht unter einem Negativ, so ist keine sichtbare Veränderung wahrnehmbar. Legt man es aber in eine wässerige Lösung von Silbernitrat, so färben sich die unbelichteten Stellen sofort tief braun, während die belichteten rein weiß bleiben. Das Silbersalz wird von dem unveränderten Zinnoxydulsalz zu Metall reduziert, während dies durch das im Lichte entstandene Oxydsalz nicht geschieht.

Auch mit Platin-, Palladium-, Goldsalzen läßt sich das Bild entwickeln; molybdänsaures Ammoniak gibt ein blaues Bild.

Die Lichtempfindlichkeit des Zinnbromürpapieres kann (nach Liesegang) durch Zusatz von Ameisensäure, Milchsäure, arsenigsaurem Natron erhöht werden. Oxalsäure und Oxalate zerstören aber die Lichtempfindlichkeit.

Die Zinnoxydulsalze vieler organischer Säuren verhalten sich auf Papier analog wie das Bromür. Zinnchlorür dagegen ist unempfindlich gegen Licht.

Die lichtempfindlichen Zinnpapiere lassen sich mit salzsaurem p-Amidophenol (analog wie Manganpapiere, S. 168) mit braunroter Farbe entwickeln. Unter einem Negativ entwickelt sich ein positives Bild, weil die belichteten Stellen (welche Oxyde bildeten) die Farbstoffbildung veranlassen. Es ist also kein Diapositiv notwendig wie bei den lichtempfindlichen Mangan-, Kobalt- oder Zersalzen.

Die Kopierverfahren mit Zinnsalzen sind noch zu unvollkommen, um praktisch verwertet werden zu können.

---

1) Phot. Archiv 1893, S. 243. Eders Jahrb. 1894, S. 51.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ZWEIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

LICHTPAUSVERFAHREN MIT CHROMATEN. — NEGROGRAPHIE. — LICHTPAUSEDRUCK MIT LITHOGRAPHISCHEN PRESSEN.

Die Lichtpaus- und Kopierverfahren mit Chromaten sind im IV. Band, 2. Teil dieses „Handbuchs“ (Eder, Das Pigmentverfahren, Öl-, Bromöl- und Gummidruck, Lichtpaus- und Einstaubverfahren mit Chromaten, Pinatypie, Kodachrom, Hydrotypie, Kopierverfahren mit farbengebenden organischen Verbindungen, Diazotypverfahren, Bilder mit gerbenden und chromogenen Entwicklern. 1926) sehr eingehend beschrieben. Einige dieser Chromatverfahren haben eine praktische Bedeutung für Lichtpausanstalten gewonnen, nämlich die Negrographie und der Lichtpause-Zinkflachdruck.

Da der vorliegende Band des „Handbuchs“ hauptsächlich den Lichtpausverfahren gewidmet ist, so sollen zur Erhöhung der Übersichtlichkeit diese beiden Methoden (deren historische Entwicklung im Band IV, Teil 2 geschildert wurde) in knapper Fassung hier angeführt werden[1]).

Negrographie. (Schwarze Lichtpausen auf weißem Grunde.)

Die „Negrographie“ ist ein Lichtpausverfahren, das schwarze (mit Kienruß hergestellte) oder buntfarbige positive Kopien auf weißem Grund nach Strichzeichnungen liefert; hierfür wird eine Chromgummilösung auf Papier aufgetragen, kopiert, gewaschen und dann mit einer Ruß-Schellackfarbe bestrichen, die direkt an der Papierfaser der Papierunterlagen haftet.

Wir geben hier eine kurze Anleitung zur Herstellung von Negrographien (nach Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie, 1927, 12. und 13. Auflage).

Gut geleimtes glattes Zeichenpapier wird mit einer Lösung von 25 g Gummiarabikum, 100 ccm Wasser, 7 g Kaliumbichromat und

1) Nach Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie. 12. und 13. Auflage. Halle a. S. 1927.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

1 ccm Alkohol bestrichen, bei mäßiger Wärme getrocknet und unter einer Zeichnung belichtet (5—10 Minuten Tageslicht). Die Kopie wird in eine Schale mit Wasser gelegt, nach dem Bade getrocknet und mit Schwärze (dünner alkoholischer Schellackfirnis und Kienruß) eingeschwärzt, dann in 2—3proz. Salzsäure oder Schwefelsäure gebracht, wonach man mit Bürste oder Schwamm die Schwärze von den belichteten Stellen leicht wegreiben kann. (Näheres über Schwarz-Lichtpausverfahren siehe Eders Ausführliches Handbuch der Photographie, 3. Aufl., 1926, Bd. IV, 2. Teil, „Pigmentverfahren".)

Lichtpausverfahren (Lichtpausedruck) für Zinkflachdruck oder Lithographie.

Das meistverbreitete der photomechanischen Lichtpausverfahren für Zinkflachdruck in der Flachdruckpresse (lithographische Presse) wird mittels Chromatgummi hergestellt. Es liefert normale Zinkdruckplatten, die sowohl in der Hand- als Schnellpresse vervielfältigt werden können und vollkommene Erzeugnisse des graphischen Druckes sind. Allerdings arbeitet man in der Regel nur mit Handpressen, da doch nur mäßige Auflagen bei Pausen in Betracht zu kommen pflegen. Aber die Herstellungskosten sind sehr gering, ferner sind nur Zeichenvorlagen auf transparentem Papier (ohne Herstellung eines Negatives in der Kamera) erforderlich und die Manipulationen sind sehr einfach und rasch durchzuführen.

Solche Druckverfahren, die mit der Lichtpauserei unter Umgehung von photographischen Negativen hergestellt werden, nennt man Lichtpausedrucke, für welche man in der Regel Zinkplatten benutzt.

Das gewöhnliche photographische Umdruckpapier mit Chromatgelatine würde beim Kopieren einer Zeichnung auf transparentem Papier eine negative Kopie ergeben, die im Abdruck weiße Linien auf schwarzem Grund liefert. Man kennt aber in der lithographischen Druckindustrie verschiedenartige Verfahren, um ein auf Stein oder Zink übertragenes negatives Bild in ein positives Druckbild umzuwandeln. — Wird eine positive Zeichnung auf eine mit lichtempfindlichen Chromatschichten überzogene Zinkplatte nach Art der Lichtpausen kopiert und mit Wasser entwickelt, so resultiert eine negativ druckende Platte. — Benutzt man aber zum Entwickeln saure glyzerinhaltige Lösungen und wird in geschickter Kombination ein Fettbild darauf erzeugt, so kann dieses in einigen wenigen Manipulationen in ein positives druckfähiges Bild umgewandelt werden.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Einen praktisch sehr gangbaren Weg hierfür erfand zuerst A. Tellkampf im Jahre 1909, wie in diesem Handbuche (IV, 2. 1926, S. 448) mit genauem Literaturnachweis geschildert wurde. — Auf dieser Grundlage arbeitete G. Douglas im englisch-ägyptisch. kartographischen Institut in Kairo 1920 weiter, stellte in großem Maßstabe Lichtpausedrucke von Zinkplatten her und veröffentlichte sein Verfahren mit Angabe genauer Arbeitsvorschriften. Man nannte dann diese Art des Lichtpausedruckes Douglas-graph-Verfahren.

Eder hat das Verfahren durchprobiert und in seinem Büchlein (Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie 1927, S. 202) in der nachfolgenden Form beschrieben:

Die Zeichnung, Schicht auf Zeichnung, wird auf die folgendermaßen gut gereinigte[1]) sensibilisierte Zinkplatte in den Kopierrahmen gelegt. — Die Sensibilisierung wird mit folgenden Lösungen bereitet:

a) 100 g weißes Gummiarabikum in 500 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak (spez. Gew. 0,91);
b) 100 g Ammoniumbichromat in 500 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak (bis zur Hellgelbfärbung).

Man nimmt a und b zu gleichen Teilen und verwendet sie am selben Tage. Mitunter ist ein Zusatz von etwas Traubenzucker nützlich, da dadurch die Entwicklung erleichtert wird.

Die Zinkplatte wird damit übergossen, der Überschuß abfließen gelassen oder auf dem Drehapparat langsam egalisiert und dann an der Luft oder bei gelinder Wärme getrocknet (nicht über 70° C!). Die Platten müssen am selben Tage verarbeitet werden.

Man kopiert die Zeichnung Schicht an Schicht einige Minuten im Sonnenlichte oder bei elektrischem Licht. Das Bild muß scharf in bräunlichen Strichen sichtbar sein.

Die Platte wird in einem Gemische von 50 ccm Glyzerin und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch Wischen mittels eines Schwammes entwickelt, bis das Bild silberartig weiß erschienen ist, und dann mit denaturiertem Spiritus und Leinenlappen gereinigt (eventuell 3- bis 4mal wiederholt) und schließlich in eine positiv druckende Druckfläche umgewandelt.

Dies geschieht durch Zuführung irgend einer Umdruckfarbe oder „Auswaschtinktur" der Lithographen.

---

1) Die Zinkplatte wird zunächst mit Wasser und Bimsstein und dann mit Schmirgel oder Schmirgelpapier trocken geschliffen und vom Staub gereinigt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Tinktur kann man herstellen aus:

Asphaltlösung in Terpentinöl (1:10)	4 Teile
Photolithographische Umdruckfarbe gelöst in Terpentinöl (1:10)	1 „
Schellacklösung in Alkohol (1:20), der ½ Proz. Palmöl zugesetzt ist	2 „

Man gießt ein wenig auf die Platte und verteilt es mit einem Baumwollbauschen dünn; es trocknet rasch. — Nunmehr sind die früher silberglänzenden Stellen der Zinkplatte druckfähig gemacht und man entfernt den ankopierten braunen Chromgummi mit einem Schwamm, der in sehr verdünnte ½—1proz. Schwefelsäure getaucht war.

Die nun positiv erscheinende Zeichnung wird durch Überwischen mit starker Gummilösung (1:4) unter Zusatz von ein wenig Salpetersäure oder ein wenig Chromsäurelösung druckfähig gemacht. — Wurde Aluminiumblech als Unterlage benutzt, so verwendet man Gummiarabikum mit etwas Phosphorsäure. Alle diese Manipulationen entsprechen der Methode des Zink- oder Aluminiumflachdruckes. (Vgl. Eder, Pigmentverfahren, 4. Aufl. 1926, Kap. 46 „Lichtpausverfahren mit Chromsalzen“.)

Die auf diese Weise hergestellten Druckformen für den Lichtpausedruck werden nach den allgemein bekannten Methoden des Zinkflachdruckes oder lithographischen Druckes in geeigneten Druckerpressen mit fetter Druckerschwärze vervielfältigt.

Man geht hierbei in ähnlicher Weise vor wie bei der Herstellung und Vervielfältigung sogenannter Autographien[1]), welche allerdings nur zur Vervielfältigung von Handschriften usw. auf rein mechanischem Wege ohne Mitwirkung von Photographie dienen.

Man schreibt oder zeichnet das Original in gewöhnlicher Weise mit Autographietinte auf ein gut geleimtes Schreib- oder spezielles Autographie-Pausepapier, feuchtet dann die Rückseite des Originals mit dem Wasserschwamm und legt die Schriftseite auf die reine Zinkplatte. Diese treibt man dann mittels der Kurbel durch die Presse (Abb. 26), zieht das Original von der Platte und hat nun die fette Schrift auf der Platte. Hierauf überwischt man die Platte

---

1) Bei der Autographie wird die Schrift oder Zeichnung mit einer besonders präparierten fetten Tinte oder Tusche mit der Schreibfeder auf Papier aufgetragen und dann durch Umdruck auf den lithographischen Stein oder auf polierte Zinkplatten gebracht und dann im Wege des lithographischen Druckes vervielfältigt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

mit etwas Ätzwasser (dicke Lösung von Gummiarabikum mit etwas Salpetersäure oder für Aluminiumplatten: Phosphorsäure), wodurch nur das Negativ und nicht die Platte Farbe annimmt. Die Platte wird jetzt mit der Farbwalze überrollt, wodurch das Negativ sofort tief schwarz erscheint. Das zu bedruckende Papier oder jeder beliebige Stoff wird aufgelegt, einmal durch die Presse getrieben und der Druck ist fertig.

Diese Art der Autographie ist nicht nur auf den Umdruck von handschriftlichen Zeichnungen oder von Manuskripten beschränkt, sondern man kann auch gewöhnliche Zeichnungen oder Schriften

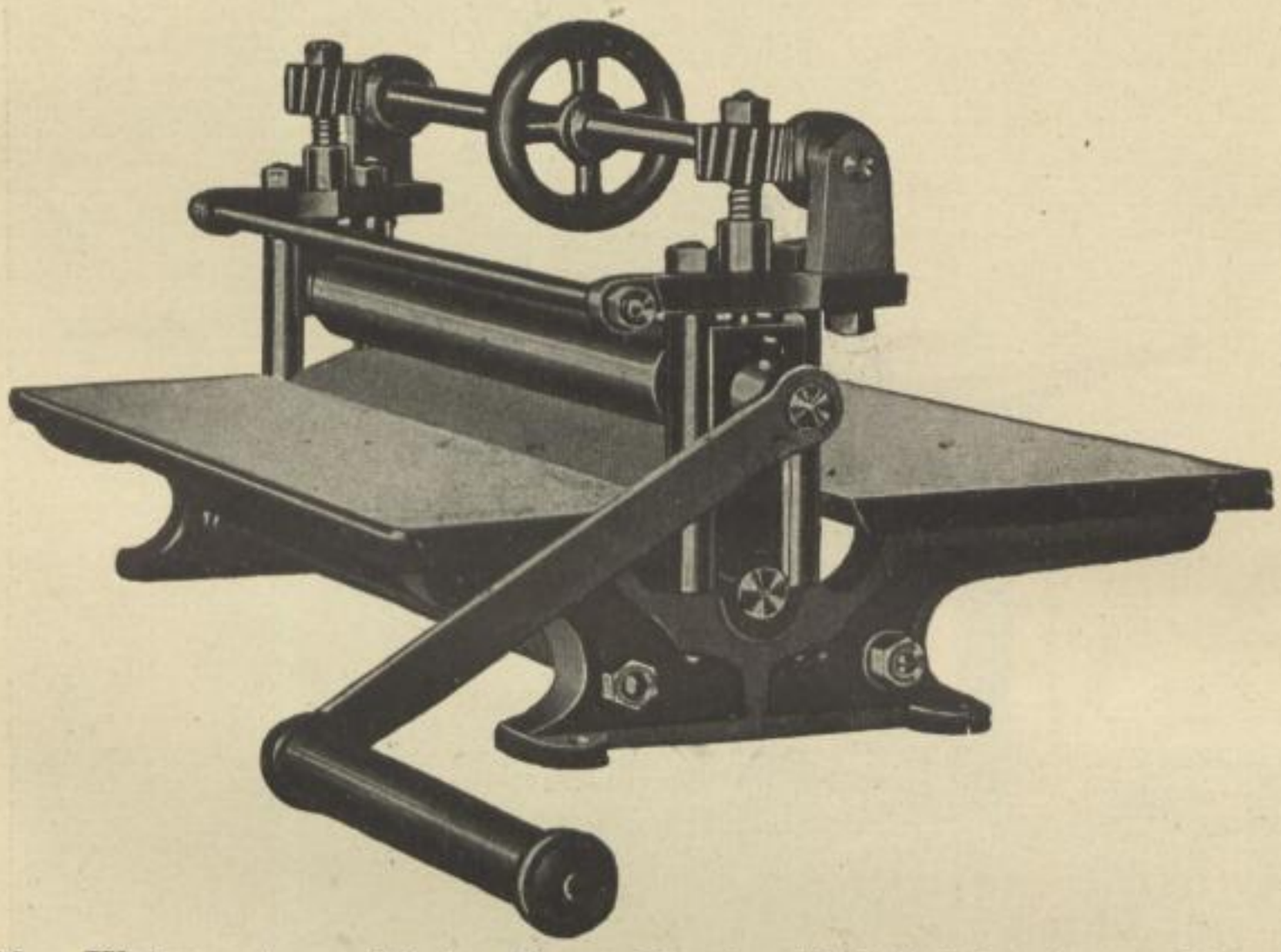


Abb. 26. Kleine autographische Presse für den Zinkflachdruck von Hugo Koch (Leipziger Schnellpressenfabrik A.-G., vorm. Schmiers, Werner & Stein in Leipzig).

auf transparentem Papier auf photographischem Wege auf ein photo-lithographisches Umdruckpapier durch Belichten im sogenannten „Durchkopierverfahren“ kopieren und dann nach der Methode des photolithographischen Umdruckverfahrens auf Stein oder Zink übertragen, wie in Eders Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie und Reproduktionstechnik, 12. und 13. Auflage, 1927, S. 199, genau beschrieben ist.

Für einfache und kleinste Betriebe können autographische Pressen von der in Abb. 26 dargestellten Form dienen. — Auf die mit fetter Farbe eingeschwärzte Zinkdruckplatte wird das Papier und darüber ein Schutzkarton gelegt; der Druck erfolgt, wie in

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

unserer Abb. 26 ersichtlich ist, durch eine Stahlwalze, deren Abstand durch eine zentrale Stellvorrichtung reguliert wird.

Für größere Formate und präziseren Druck eignet sich besser die Type der „lithographischen Presse mit Reiberdruck“, wie man sie nicht nur zum Steindruck, sondern auch zum analogen Zinkflachdruck in den graphischen Betrieben schon lange verwendet.

Abb. 27 zeigt eine Grundform derartiger Pressen, wie sie unter anderen von der Fabrik lithographischer Pressen von Hugo Carmine in Wien, VII. Burggasse 90, erzeugt wird. — Die Figur zeigt den linealartigen Reiber, der durch Hebeldruck herabgesenkt werden kann. — Die Zinkdruckplatte liegt auf dem Fundament und wird mit diesem unter dem Reiber durchgezogen, nachdem auf die Zinkplatte das Druckpapier aufgelegt worden war. — Zinkplatte und Druckpapier werden durch einen aufgelegten Kartondeckel (ein mit Unschlitt bestrichener Preßspandeckel) geschützt. — Der richtige Abstand des Reibers wird durch eine zentrale Schraubeneinstellung reguliert.

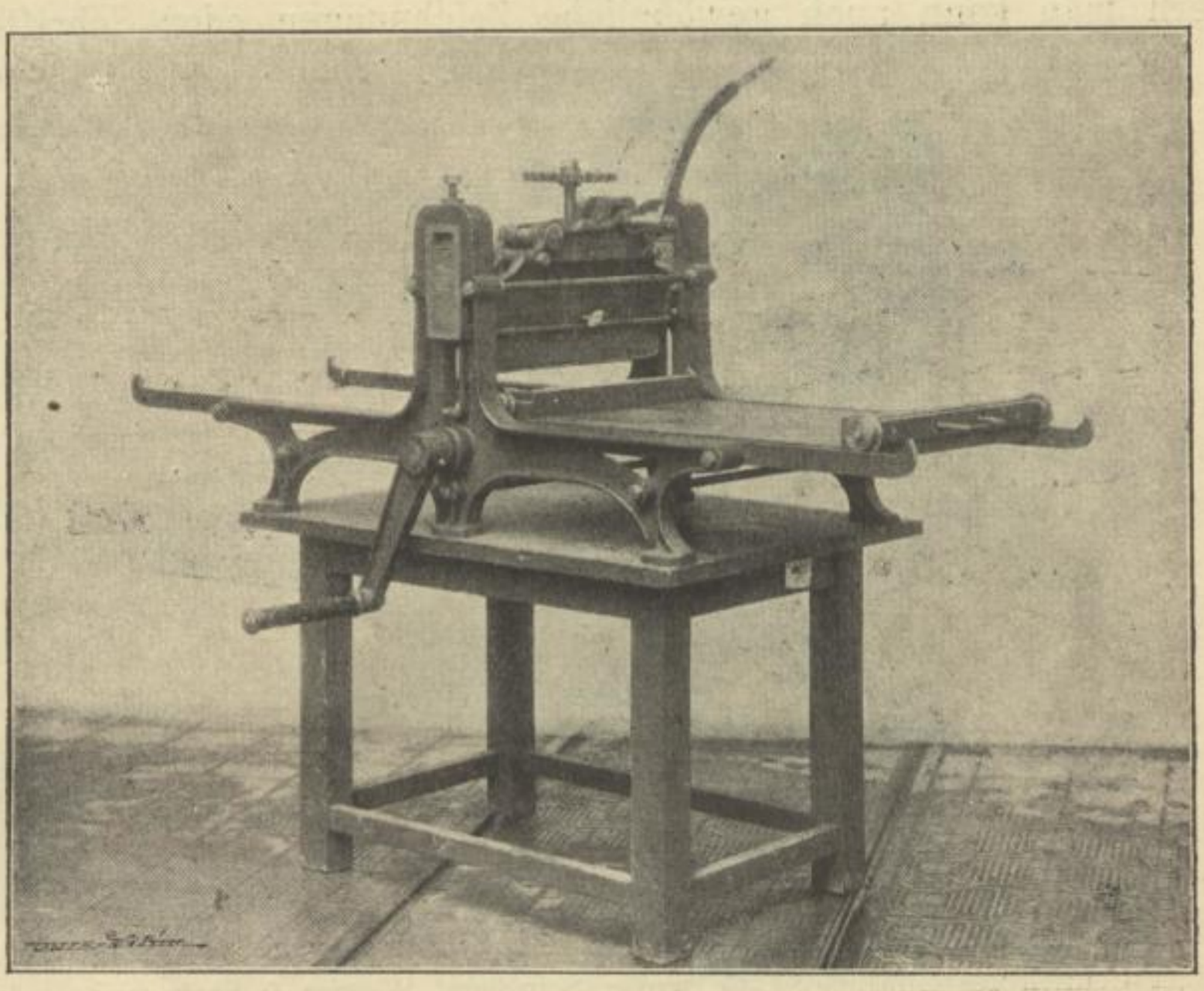


Abb. 27. Flachdruckpresse mit Reiberdruck von Hugo Carmine in Wien.

Eine andere größere, häufig gebräuchliche Form der Zinkflachpresse mit Reiberdruck ist die in Abb. 28 gezeigte Handpresse

von der Maschinenfabrik Karl Krause in Leipzig. — Auch diese besitzt eine Zentralstellung des Reibers, der mittels Exzenterhebel herabgedrückt werden kann. — Auf das Fundament wird eine plane Eisenplatte und darauf die Zinkdruckplatte gelegt, die mit lithographischer Druckerschwärze eingefärbt worden war, darauf das Druckpapier und der Schutzkarton. — Das Fundament mit der Zink-

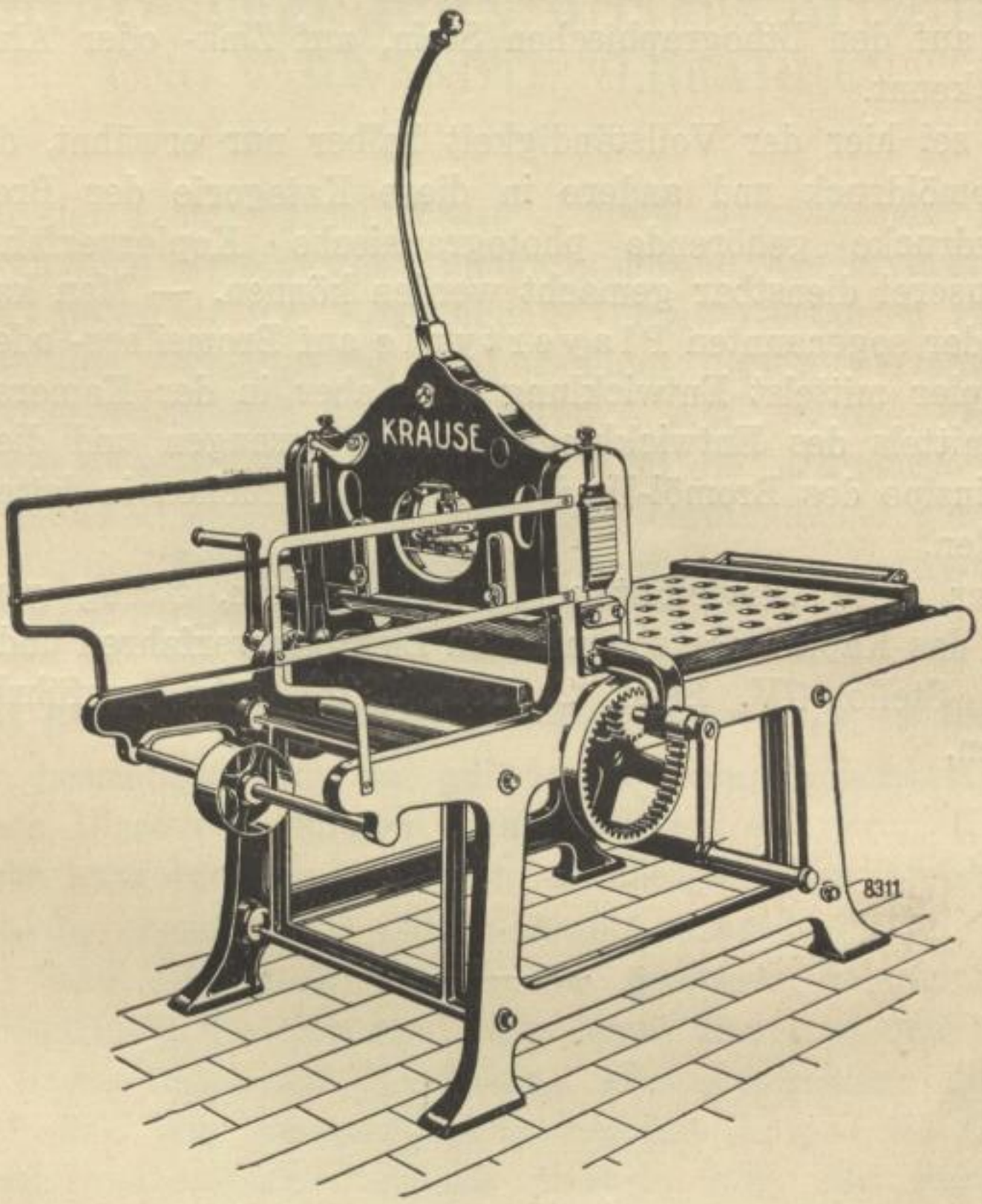


Abb. 28. Zinkflachdruck und Steindruckhandpresse (Maschinenfabrik Karl Krause, Leipzig).

druckplatte wird unter dem Reiber durchgezogen. — Auf die in der Abb. 28 ersichtlichen Eisenstäbe kann ein Brett für Papierstapel gelegt werden.

Es existieren noch viele Formen solcher Zinkflachdruckpressen für Handbetrieb sowie auch für maschinellen Schnellpressendruck; ferner solche, in welchen entsprechend dünne Zinkplatten auf Druckzylindern angebracht werden, was ja jedem Drucktechniker und

Graphiker bekannt ist. — Für die hier gegebene Beschreibung des Lichtpausedruckes von Zinkplatten genügt die Erwähnung der in solchen Betrieben vorwiegend in Verwendung stehenden Handpressen.

Abarten des Lichtpause-Pressedruckes.

Vom photochemischen Standpunkte aus ist zu erwähnen, daß man mannigfache Arten des Umdruckes von photographischen Fettbildern auf den lithographischen Stein, auf Zink- oder Aluminiumplatten kennt.

Es sei hier der Vollständigkeit halber nur erwähnt, daß auch der Bromöldruck und andere in diese Kategorie der Bromsilber-Gelatinedrucke gehörende photographische Kopierverfahren der Lichtpauserei dienstbar gemacht werden können. — Man kann z. B. mittels der sogenannten Playertypie auf Bromsilber- oder Chlorsilberpapier mittelst Entwicklung oder aber in der Kamera Silberbilder mittels des Entwicklungsprozesses erzeugen und diese nach dem Prinzipe des Bromöl-Umdruckes zu Abdrücken in fetter Farbe verwenden.

Aber diese Vervielfältigungsarten gehören, streng genommen, nicht in das Kapitel der sogenannten Lichtpausverfahren und sind an anderer Stelle (IV. Band, 2. Teil, 1926) sehr ausführlich beschrieben.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

DREIUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

LICHTPAUSVERFAHREN MITTELS DIAZOTYPIE UND VERWANDTE VERFAHREN.

Auf der Lichtempfindlichkeit gewisser aromatischer Diazoverbindungen sind verschiedene photographische Kopierverfahren gegründet, die unter der Bezeichnung Diazotypverfahren zusammenzufassen sind (Ausführliche Beschreibung dieser Verfahren siehe Eder, Handbuch 1926, 4. Band, 2. Teil, 4. Aufl., S. 469—488 [1]). Von besonderer stets steigender Bedeutung sind die Lichtpause-Verfahren mittels Diazotypie, die auf der Lichtempfindlichkeit der aromatischen Diazoverbindungen beruhen (begründet von Green, Groß und Bevan 1890).

I. Das Kögelsche Ozalidpapier [2]), Patent Kalle & Co. in Bieberich.

Ein besonderer Fall, der auf der Lichtempfindlichkeit von aromatischen Diazoverbindungen beruht, ist das von Prof. Kögel in Karlsruhe ausgebreitete Verfahren, welches von den Aminophenolen ausgeht, die chemisch als Chinon-Diazide anzusehen sind. Professor Kögel fand eine neue Gruppe von gewissen lichtempfindlichen Diazoanhydriden, die sich im Lichte leicht zersetzen und unter gewissen Bedingungen zur Herstellung photographischer Bilder verwendbar sind. Auf diesem Grundprinzip hat Kögel ein Lichtpausverfahren ausgearbeitet, dessen Patente von der Farbenfabrik Kalle & Co. in Biebrich a. Rhein übernommen wurden und welche das Ozalidpapier benannte Lichtpauspapier fabrikmäßig herstellt. (Kögel-Diazotypprozeß mit Diazoanhydriden D. R. P. 381 551 vom 30. Nov. 1920.) Es wird in Rollen von 65, 75 oder 100 cm und 10 m Länge in den Handel gebracht.

---

1) Eder, Das Pigmentverfahren, Öl-, Bromöl- und Gummidruck, Pinatypis, Diazotypie usw. Halle a. S. 1926. — Auf Seite 468, 4. Zeile von unten soll es heißen: D. R. P. 381 551 statt 371 551.

2) Der Name „Ozalid“ ist durch Umkehrung der Buchstabenfolge aus „Diazo“ und Einschaltung des Buchstaben l abgeleitet.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das Ozalid-Lichtpauspapier beruht auf der Lichtempfindlichkeit von Chinondiazid (einer Diazoverbindung). Wird Papier mit der entsprechenden Lösung bestrichen und unter einer positiven Zeichnung dem Lichte ausgesetzt, so entsteht an den nicht belichteten Stellen ein Farbstoffbild (die gelbe Diazoverbindung bleicht am Lichte in Weiß aus), das aber bei der Einwirkung von Ammoniakgas sichtbar wird. (Kalle & Co. D.R.P. 419987 Kl. 57b. Verfahren zum Entwickeln von Kopien aus Diazoverbindungen und kupplungsfähigen Komponenten durch Einwirken von gasförmigem Ammoniak.) Die Licht-

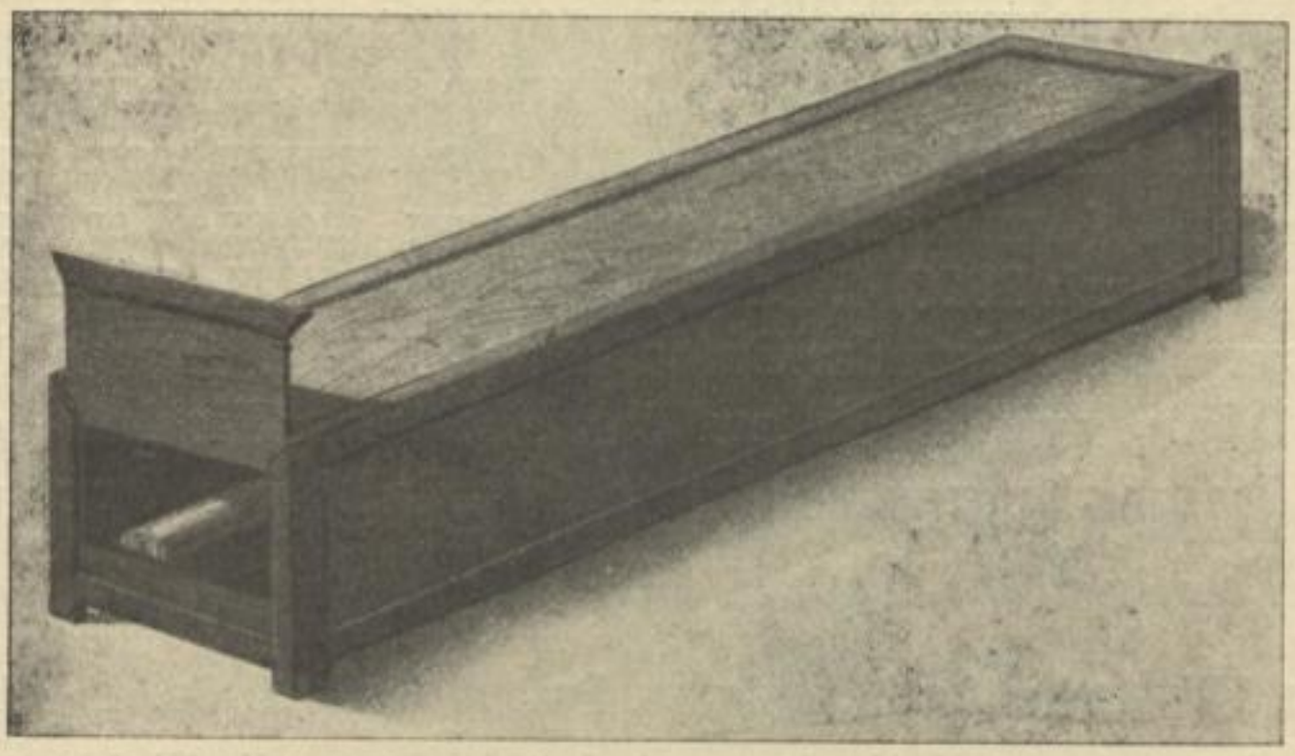


Abb. 29. Entwicklungs-Kasten für Ozalidpapier von Jahoda und Bergmann in Wien.

pausen erscheinen somit als positive Bilder, rotviolett oder rotbraune Linien auf weißem Grunde. Eine andere Sorte gibt schwarzblaue Linien. Diese Kopien benötigen weder eine Fixierung noch eine Wässerung. Dieses Trocken-Lichtpausverfahren gibt bei guter Empfindlichkeit und Einfachheit der Ausführung gut haltbare Lichtpausen, die zufolge der trockenen Entwicklung plan und maßstäblich richtig bleiben. Das Papier ist hochempfindlich und besitzt eine große Haltbarkeit. Die Entwicklung des Papieres erfolgt mittels Ammoniak sehr einfach, man legt die Pause in eine Kiste, in die man eine kleine Schale mit etwas Ammoniak gestellt hat. Als Ammoniakentwicklungskasten kann jede beliebige mit einem Deckel versehene Holz- oder Blechkiste benutzt werden. Größere Rollen von Lichtpausen werden für die Entwicklung lose auf einen runden Holzstab aufgerollt und dann in einen länglichen Holzkasten (Abb. 29) gesteckt, in welchem die Ammoniakentwicklung erfolgt. In größeren Betrieben benutzt man zweckmäßig einen größeren Kasten (Abb. 30 und

31), der in Falzen gefaßt und mit einer seitlichen, durch einen Schieber verschließbaren Öffnung versehen ist. Im Kasten befindet sich ein Holzrost mit weit voneinander stehenden Holzstäben, welche die Pause vor der Berührung mit dem Ammoniak schützen und zugleich den Ammoniakdämpfen möglichst freien Zutritt gewähren soll. Unter

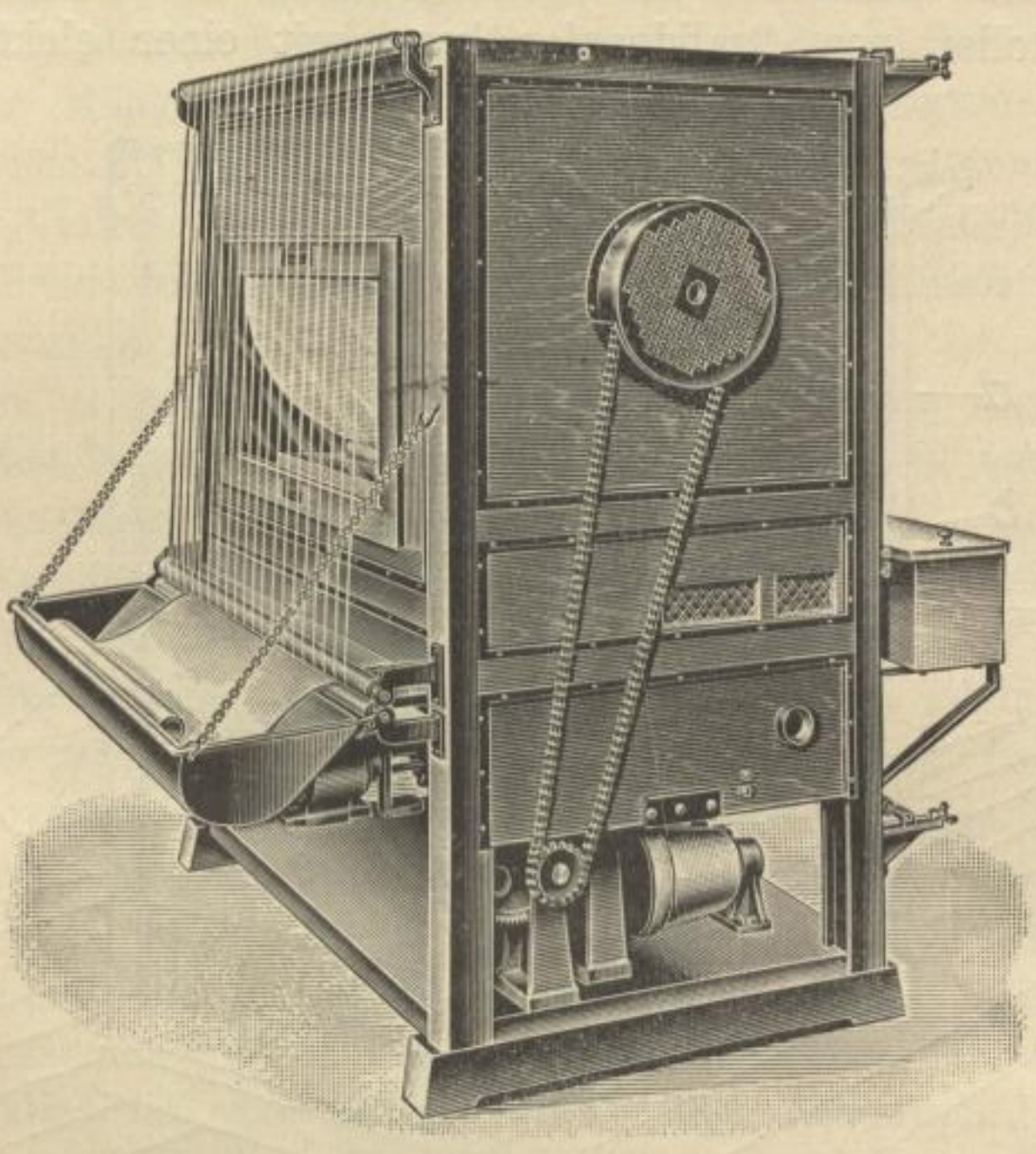


Abb. 30. Lichtpause-Entwicklungsmaschine von R. Reiß.

den Holzrost wird eine kleine Schale mit von ca. 100—200 ccm Fassungsraum gestellt, welche 10—15 proz. Ammoniak enthält. Der Schieber ist am besten mit einem Fenster versehen, um die Entwicklung beobachten zu können. Zufolge der weit fortgeschrittenen Einführung des Verfahrens hat man in größeren Lichtpausanstalten elektrisch betriebene Entwicklungskasten für endlose Rollen in Betrieb. Abb. 30 zeigt eine derartige Entwicklungsmaschine (Tro-e-ma von R. Reiß, Liebenwerda). Die schematische Abb. 31 zeigt die Einrichtung und Bedienung der Maschine.

Die zu entwickelnden Lichtpausen werden bei *a* zwischen die Trag- und Führungsfäden *b* gelegt. Diese Fäden führen die Lichtpause oder die endlose Rolle zuerst durch den Gasraum *c*, in welchem die Entwicklung erfolgt, welche durch Fenster *d* beobachtet werden kann. Die Entwicklungszeit ist regulierbar einzu-

stellen. Nach beendeter Entwicklung kommt die Lichtpause in einen Entgasungsraum *e*, in welchem die der Pause anhaftenden Ammoniakdämpfe entfernt werden, und verläßt als fertige Pause den Apparat. Die von der Pause entfernten Gasdämpfe werden mittels eines kleinen Ventilators ins Freie geleitet. Die Belichtung von endlosen Rollen von Ozalidpapier kann mit einer elektrisch be-

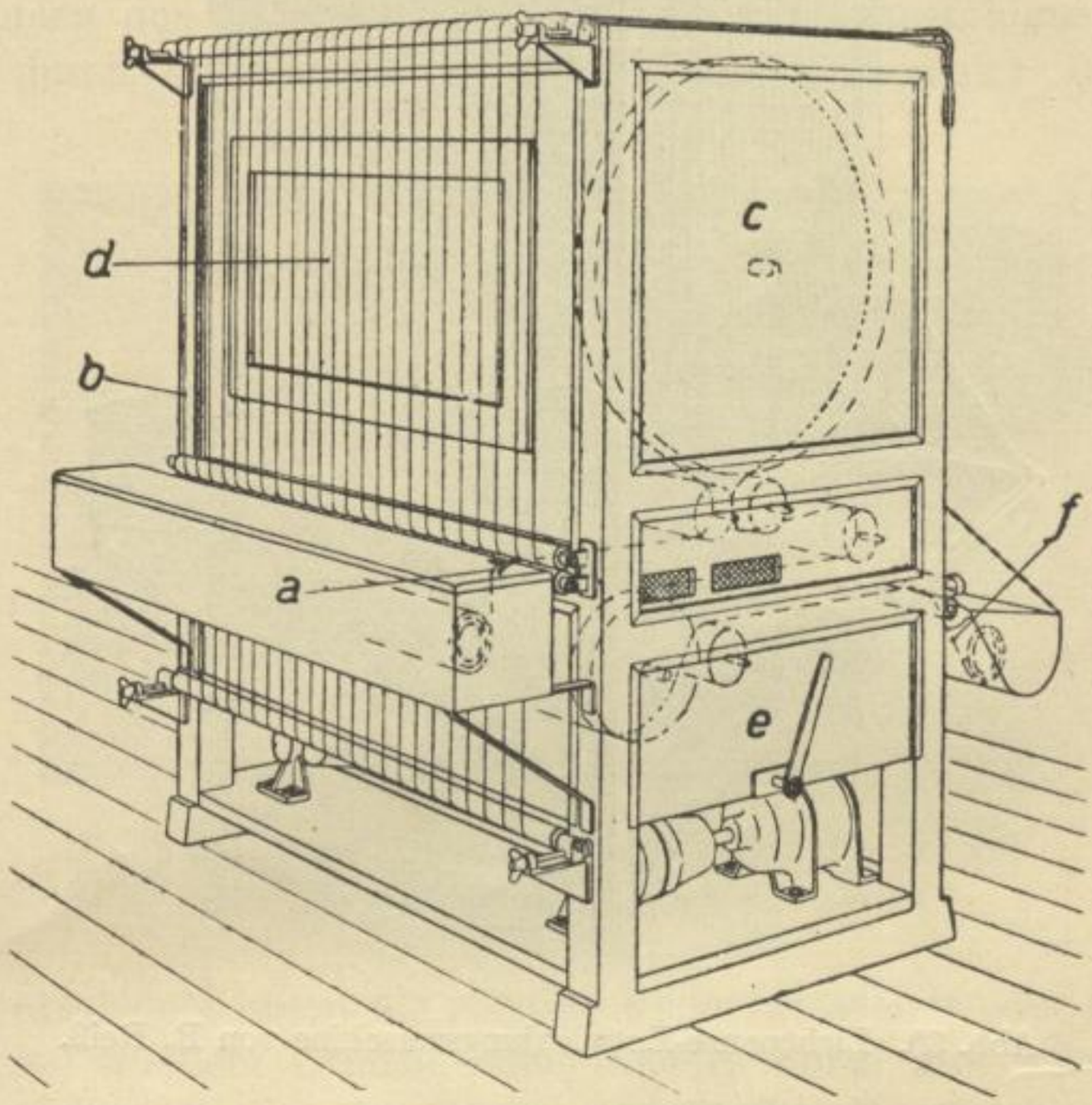


Abb. 31. Lichtpausemaschine von R. Reiß.

triebenen Belichtungsmaschine, wie S. 51 beschrieben, oder mit einer Entwicklungsmaschine ähnlichen Typs[1]) erfolgen.

II. Van der Grinten's neue Diazotypprozesse u. a. Engl. Pat. 281 604 vom 23. März 1927 (Schwarze Diazotypie). Engl. Pat. 294 972. Franz Pat. 631 328 u. 633 319.

Van der Grintens Diazotypprozesse[2]) bringen neue Fortschritte dieser interessanten und praktisch wichtigen Kopier- oder Lichtpausverfahren mit sich.

---

1) Einen Ammoniak-Räucher-Apparat ließ Hans von Stern in England unter Nr. 289 800 vom Mai 1927 patentieren (Brit. Journ. Phot. 1928, S. 622).

2) Van der Grinten, Chemische Fabriken in Venlo (Holland).

a) Schwarze Bilder auf weißem nicht vergilbenden Grunde.

Wesentliche Fortschritte in der Diazotypie brachten die van der Grintenschen Verfahren, welche einerseits vollkommen schwarze Diazotypien liefern, anderseits eine Verbesserung des weißen Untergrundes bieten. Gewissen älteren Verfahren hafteten in beiden Beziehungen Mängel an. Die erhaltenen Bilder zeigten meist nur hellere Farben, im günstigsten Falle ein dunkles abgestumpftes Rotbraun oder Violett, deren Untergrund bei frisch hergestellten Bildern allerdings meist schön rein weiß war, aber mit der Zeit mehr oder weniger vergilbte.

Bei den positiven Diazotypprozessen kommt eine Eigentümlichkeit der Diazotypie recht vorteilhaft zur Geltung und zwar die der einfachen Nachbehandlung. Bei diesen Prozessen ist Entwicklung und Fixierung in eine Behandlung vereinigt und zwar besteht sie lediglich in Zuführung von Stoffen. Es brauchen in der positiven Diazotypie im Gegensatz zu anderen positiven photographischen Verfahren keine Bestandteile entfernt zu werden, da der Untergrund bei der Belichtung irreversibel fixiert ist durch den irreversiblen Zerfall der Diazoverbindung, während die unbelichteten Bildstellen bei der Sichtbarmachung in lichtbeständige Azofarben übergehen. Die einzig nötige Manipulation ist daher die Sichtbarmachung. Alles andere ist schon zustande gebracht durch die Belichtung.

Dies alles ist von großer praktischer Bedeutung wie schon folgte aus der Möglichkeit, wie bei den Kalleschen Verfahren angegeben, die Bilder in einer Ammoniakatmosphäre zu entwickeln und, wie noch weiter unten im Abschnitt c) gezeigt werden wird, durch rationelle Ausbildung der Badentwicklung.

Bei dieser an sich einfachen und vorteilhaften Entwicklung bleiben aber in der Schicht einige chemische Produkte zurück, und zwar:

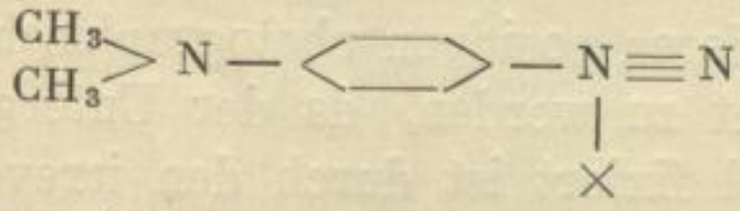
1. das Zersetzungsprodukt der Diazoverbindung: ein Phenol.
2. Die Azofarbstoffkomponente (zweite Komponente): meistens auch ein Phenol.

Diese Stoffe sind nun zwar von photochemischem Standpunkte inaktiv, aber ihre Anwesenheit im weißen Untergrunde verursacht auf die Dauer die Vergilbung. Bekanntlich bräunen sich diese Verbindungen beim Aufbewahren an Luft und Licht, und diese Zersetzung wird sehr gefördert durch die sehr dünne Schicht, worin diese Substanzen aufgetragen sind.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Besonders Verbindungen von komplizierter Zusammensetzung, wie z. B. Derivate von Naphtalin oder mehrwertige Phenole, verursachen starkes Vergilben. Es sind aber gerade diese kompliziert zusammengesetzten Verbindungen, welche man anwenden müßte, um dunkle Farbstoffe, also dunkle (wenn möglich schwarze) Bilder zu erhalten. Wählt man einfach zusammengesetzte Diazoverbindungen (welche bei der Lichtreaktion einfache Phenole geben) und einfache Azofarbstoffkomponenten, so kann man das Vergilben auf ein Minimum beschränkt halten, aber man erhält aus solchen einfachen Ausgangsstoffen wieder keine dunklen Farben.

Van der Grinten nahm nun Patente auf Diazotypschichten mit Diazoverbindungen, welche in Parastellung zur Diazogruppe eine tertiäre Aminogruppe enthalten. Diese Klasse von Diazoverbindungen gibt besonders dunkle, bei geeigneter Wahl der Azofarbstoffkomponenten vollkommen schwarze Diazotypbilder. Sogar der einfachste Vertreter dieser Klasse, das Paradiazodimethylanilin:



gibt mit verhältnismäßig einfachen Azokomponenten schwarze Azofarben. Schon an sich ist dies ein Fortschritt, da wegen der verhältnismäßig einfachen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe ein wenig vergilbender Untergrund erzielt werden kann und zugleich schwarze Bilder. Aber auch in diesem Falle vergilbt noch der Untergrund in erheblichem Maße. Unter Anwendung der im Engl. Pat. 294 972 und im Franz. Pat. 633 319 (van der Grinten) angeführten Mittel kann man aber diesem Vergilben praktisch vollkommen vorbeugen. Es wurde nämlich gefunden, daß die Vergilbung wie oben angegeben, herrührt von den in der Schicht verbleibenden Stoffen und zwar, daß die Vergilbung verursacht wird durch Oxydation dieser Stoffe an der Luft. Dieser Oxydation nun wird vorgebeugt durch Anwendung von Reduktionsmitteln in der Schicht und durch die Oxydation katalytisch entgegenwirkender Mittel wie die bekannte Antioxygènes von Moureu. Letztere Mittel wirken am günstigsten zusammen mit Reduktionsmitteln. Geeignete Reduktionsmittel findet man sowohl unter den anorganischen als organischen. Man kann sie in jedem Stadium zusetzen, also zur lichtempfindlichen Schicht, bei der Entwicklung oder nach der Entwicklung.

Bei der Entwicklung kann man ganz besondere Kombinationen verwenden. Überhaupt wirken Kombinationen im allgemeinen besser

als die einzelnen Reduktionsmittel. Für jede Schicht ist je nach der verwendeten Diazoverbindung und Azokomponente eine bestimmte Kombination von Reduktionsmittel und Antioxygènes die am meisten wirksame. Als organische Reduktionsmittel kommen nach den bisherigen Untersuchungen hauptsächlich in Betracht: Aldehyde, Ketone, Aldehyd- und Ketokarbonsäuren, einfache Karbonsäuren, Oxysäuren, Polyoxyverbindungen der aliphatischen Reihe wie Glucose und Zuckerarten, aliphatische Amidoverbindungen, Aminosäuren, das bekannte Urotropin (Hexamethylentetramin) und viele andere. Mit geeigneten Kombinationen, welche manchmal äußerst kompliziert sind, läßt sich der weiße Untergrund der Diazotypien auf praktisch unbegrenzte Zeit rein weiß erhalten.

Die seit einiger Zeit von der N. V. Chemische Fabrik L. van der Grinten, Venlo (Holland) in den Handel gebrachten Diazotyppapiere geben vollkommen schwarze Bilder auf vollkommen weißem, praktisch nicht vergilbendem Grunde, und zwar Marke „Primulin“ für Ammoniaktrockenentwicklung (siehe Abschnitt b), Marke „O. C.“ für geruchlose Entwicklung (siehe Abschnitt c). Beide Marken wurden mit großem Erfolg im Lichtpausgewerbe eingeführt.

Zu der Vergilbungsfrage möge noch bemerkt werden, daß der nachteilige Einfluß des Luftsauerstoffs sich auch sehr wohl vorbeugen läßt durch Abdecken der Schicht mit einer mehr oder weniger luftdichten Deckschicht (Lackieren). Dieses Mittel ist aber besonders für die Lichtpaustechnik zu umständlich.

b) Diazotypschichten mit Pseudokomponenten.

Analog den anderen Lichtpausverfahren, z. B. dem Eisengallusverfahren, ist man bei der positiven Diazotypie bemüht gewesen, alle Bestandteile, die zur Bildung der Bildfarbe nötig sind, von vornherein in der lichtempfindlichen Schicht zu vereinigen, so daß sich die Entwicklungsmanipulation möglichst einfach gestaltet. Bei der positiven Diazotypie sollen sich in der Schicht zusammen befinden: die Diazoverbindung und die zweite Komponente. Es müssen aber die Bedingungen so gewählt sein, daß die zwei Bestandteile sich nicht vorzeitig vereinigen. Dieses soll erst nach der Belichtung bei der Entwicklung stattfinden. Nach einer bekannten allgemeinen Regel gilt, daß sich die Kupplungsreaktion, d. h. also die Vereinigung der Diazoverbindung mit der zweiten Komponente zum Farbstoff, vollzieht auf Zusatz von Alkali, während sie gehemmt resp. ganz ver-

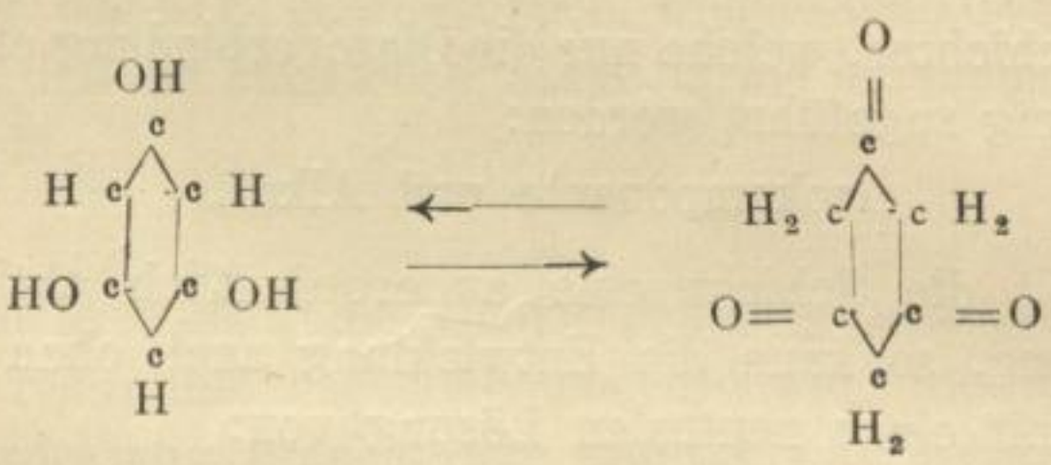
SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

hindert wird durch Zugabe von Säure. Man kann daher Mischungen von Diazoverbindungen und Azokomponenten unter Zusatz von Säure stabil machen und diese Mischung zur Farbstoffbildung bringen durch Zusatz von Alkali. Die Stabilität einer solchen Mischung beruht darauf, daß die Säure mit der Diazoverbindung ein Salz bildet, ein sogenanntes Diazoniumsalz. In dieser Form ist die Diazoverbindung vollkommen kupplungsunfähig. Erst wenn man sie mittels Alkali wieder in die gewöhnliche Diazoform umsetzt, wird sie wieder kupplungsfähig. Macht man von dieser Eigenschaft der Diazoverbindung Gebrauch, so kann man Schichten herstellen, welche die Diazoverbindung als kupplungsunfähiges Diazoniumsalz enthalten, vorzugsweise neben einen Überschuß an Säure, um die Diazoverbindung quantitativ in dieser Form zu erhalten, und kann diesen Schichten die zweite Komponente zumischen. An Diazotypschichten von einer derartigen Zusammensetzung werden aber ziemlich hohe Ansprüche in bezug auf Haltbarkeit gestellt. Auch ist man bei diesen Schichten beschränkt in bezug auf den Überschuß an Säure, weil man nicht willkürlich starke Säuren anwenden kann, welche die Unterlage (meistens Papier) angreifen würden. Das gemeinsame Anwenden von Diazoverbindung und einer zweiten Komponente gelingt daher nur mit Diazoverbindungen, welche an sich nur schwache Kupplungsneigung haben oder solche, welche sich durch wenig schwache Säure quantitativ in kupplungsunfähigem Zustande erhalten lassen. Die Kögelschen Diazoanhydride gestatten ein gemeinsames Anwenden von Azokomponenten, weil sie, wie oben beschrieben, mit schwachem resp. sogar ohne Säureüberschuß in der kupplungsunfähigen Form verharren. Sie sind daher vorzüglich geeignet zur Ausübung des Verfahrens mit gemeinsamer Anwendung in der Schicht. Verwendet man aber andere Diazoverbindungen als die Diazoanhydride, so muß man einen so erheblichen Säureüberschuß anwenden, daß dadurch die Papierfaser angegriffen würde. Die van der Grintenschen Diazoverbindungen z. B. sind ohne weiteres nicht geeignet; Schichten, welche diese Diazoverbindungen neben Azokomponenten und schwache Säuren enthalten, verschleiern in kurzer Zeit.

Unter Anwendung der im Engl. Patent 29 472 und im Franz. Patent 633 319 beschriebenen sogenannten Pseudokomponenten gelingt es jedoch auch diese wertvollen Diazoverbindungen in analoger Weise zu benutzen. Hier wird das Problem der gemeinsamen Anwendung von einer ganz anderen Seite betrachtet. Bei der Kupp-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lungsreaktion spielen beide beteiligte Stoffe eine Rolle, d. h. sowohl die Azokomponente (zweite Komponente) als die Diazoverbindung. Von beiden geht eine Tendenz zur Kupplung aus, und so wie in bezug auf Kupplungsfähigkeit die Diazoverbindungen Verschiedenheiten aufweisen, so findet sich das gleiche bei den Azokomponenten. Auch hier gibt es solche mit großer und solche mit schwacher Kupplungsneigung. Aber auch hier kann man wie bei den Diazoverbindungen die Kupplungsfähigkeit herabsetzen durch Überführung in einer weniger oder nicht aktiven Form. Beispielsweise werden in der Engl. Patentschrift 297 772 und in der Franz. Patentschrift 633 319 Verbindungen angeführt, welche entstehen aus mehrwertigen Phenolen und Kondensationsmitteln wie Hydroxlamin, Semikarbazid und dergleichen. Es wird dabei angenommen, daß die Phenole in die tautomere Ketoform übergehen, z. B.



Phlorogluzin. Triketohexamethylen.

und darin z. B. durch Oximbildung mehr oder weniger fixiert werden. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Gleichgewichte, welche nach der Pseudoform hin verschoben werden durch Überschuß von Kondensationsmitteln wie Hydroxylamin. Jedenfalls sind diese Mittel von großer Wirksamkeit um die Kupplung in der Schicht vorzubeugen, und es gelingt mit ihrer Hilfe, haltbare Schichten herzustellen mit Kombinationen von Diazo- und Azokomponenten, welche ohne diese Mittel praktisch nicht zu verwenden wären. Selbstredend kann man durch Beeinflussung beider Ausgangsstoffe, also sowohl der Diazoverbindung mit Säure als der zweiten Komponente mit Hydroxylamin, noch mehr Sicherheit gegen vorzeitige Kupplung erzielen. Bei der Entwicklung der Schichten mit Alkali ist die Pseudokomponente nicht genügend kupplungsunfähig, um der dann intensiv auftretenden Kupplungsaktivität der Diazoverbindung zu widerstehen. Es verschiebt sich alsdann durch Entziehung des Phenols das Gleichgewicht vollständig. Da zur Auflösung z. B. der Oximform H_2O nötig ist, muß beim Entwickeln Feuchtigkeit vorhanden sein. Dies ist auch beim

Räuchern in Ammoniakdampf praktisch immer der Fall. Würde man mit vollkommen trockener Schicht und mit vollkommen wasserfreiem Ammoniakdampf entwickeln, so würde keine Farbstoffbildung eintreten.

Im allgemeinen verläuft die Entwicklung in Ammoniakdampf bei den van der Grintenschen Diazotypschichten mit Pseudokomponente langsamer, besonders bei trocknem Wetter.

c) Neue Entwicklungsmethoden.

Wie in Abschnitt a) hervorgehoben, besteht die Entwicklung in der positiven Diazotypie lediglich in einer Zufuhr von Stoffen. Zur Farbstoffbildung sind drei Stoffe nötig:

Diazoverbindung; Azokomponente; Alkali (in den meisten Fällen).

I.

α) Den Schichten, welche nur die Diazoverbindung enthalten, muß zur Entwicklung zugeführt werden:

Azokomponente und Alkali.

β) Enthält die Schicht eine außerordentlich aktiv kuppelnde Diazoverbindung, so kann die Entwicklung auch ohne Alkali stattfinden, also mit einer neutralen Lösung von:

Azokomponente.

In beiden Fällen aber ist man praktisch gezwungen, mit einer Lösung zu arbeiten, da in beiden Fällen die Azokomponente zugeführt werden muß, was praktisch nur in Lösung möglich ist.

Im Fall β) aber kommt einer der drei Stoffe in Wegfall, nämlich das Alkali, was an sich ein großer Vorteil ist. Es ist ohne weiteres klar, daß diese alkalifreie Diazotypmethode nur ausführbar ist mit Schichten, welche nur die Diazoverbindung enthalten. Zusatz der zweiten Komponente zur Schicht ist hier ausgeschlossen, da vorzeitige Kupplung praktisch unvermeidbar wäre, es sei denn, daß man beide Stoffe getrennt halten könnte, etwa wie das Eisensalz und die Gallussäure im Eisengallusverfahren. In diesem Falle könnte man auch mit besonders kupplungsfähigen Azokomponenten arbeiten, welche auch ohne Zusatz von Alkali kuppeln, wie Phenylendiamine und dergleichen. Beim Arbeiten mit Schichten, welche besonders aktiv kuppelnde Diazoverbindungen enthalten, oder solche, welche auch ohne Zusatz von Alkali kuppeln, muß nicht vergessen werden, daß die Diazoverbindung bei der photochemischen Zersetzung Phenol bildet und daß also

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

zwischen Anfang und Ende der Belichtung in der Schicht eine aktive Diazoverbindung neben Phenol vorhanden ist. Unter diesen Umständen ist also Kupplung nicht zu vermeiden und von einem Weiß-Ausbleichen der Diazoverbindung kann daher nicht die Rede sein. Nur wenn man die Zusammensetzung der Diazoverbindung so wählt, daß das aus ihr gebildete Phenol kupplungsunfähig ist, also nicht den Charakter einer Azokomponente hat, bleibt diese störende Reaktion aus. Es kann dies erreicht werden, wenn man in Ortho- und Parastellung zur Diazogruppe Substituenten einführt. Diese besetzen dann dieselben Stellen im entstehenden Phenol und machen dasselbe dadurch kupplungsunfähig. Von den Substituenten, welche diese Ortho- und Parastellen zu besetzen haben, kann man gleichzeitig Gebrauch machen, um der Diazoverbindung die gewünschte große Kupplungsfähigkeit zu verleihen. Man wählt deshalb vorzugsweise negative Substituenten, wie z. B. Nitrogruppen, welche die Diazoverbindung so azidifizieren, daß sie auch ohne Alkali in die kupplungsfähige Diazoform übergeht.

II.

Die Schicht enthält die Diazoverbindung und die Azofarbstoffkomponente resp. eine Pseudokomponente wie unter b) beschrieben. Bei der Entwicklung braucht nur zugeführt zu werden: Alkali.

Dieser Fall ist unter b) näher beschrieben. Nur möge hier erwähnt werden, daß gerade diese Änderung der Methode die Möglichkeit einer Entwicklung ohne Flüssigkeit gestattet, weil als Alkali der Dampf von Ammoniak in Betracht kommen kann.

Man hat im Falle (I.) eine flüssige Entwicklung, im anderen (II.) eine gasförmige Entwicklung. Bei oberflächlicher Beurteilung würde man die letzte vorziehen und das hat man in den letzten Jahren auch getan. In der Praxis hat aber die gasförmige Entwicklung erhebliche Nachteile, und zwar verläuft sie verhältnismäßig langsam, besonders bei niedrigen Temperaturen, und dabei ist Geruchsbelästigung niemals ganz zu vermeiden. Die flüssige Entwicklung dagegen verläuft momentan und ist, weil dazu kein Ammoniak notwendig ist, geruchlos. Arbeitet man wie Green, Andresen, Ruff und Stein, d. h. also, man badet die Kopien, so hat aber diese Methode den großen Nachteil, daß die Kopien naß werden und getrocknet werden müssen.

Nun ist es aber in neuerer Zeit gelungen, diese Methode so zu gestalten, daß man diesen Nachteil ganz umgeht, so daß nur die Vorteile übrig bleiben.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Wie schon im Abschnitt a) hervorgehoben, beschränkt sich bei der positiven Diazotypie die Entwicklung auf einen Zusatz von Stoffen. Ein Entwicklungsbad, worin auch ein Entfernen von Bestandteilen möglich wäre, ist daher in diesem Falle vollkommen überflüssig, im Gegenteil ist es außerordentlich vorteilhaft, die Entwicklungsflüssigkeit in Form einer dünnen Schicht auf die zu entwickelnde Fläche aufzutragen. Am primitivsten kann man sich ein solches Anbringen vorstellen durch Einreiben mit einem Schwamm. Ein weiterer Schritt ist ein besonders für den Zweck konstruierter Wischer. Zu ganz glänzenden Resultaten aber kommt man, wenn man mit geeigneten Apparaten eine gleichmäßige dünne Schicht gleichzeitig über die ganze Breite der Pause anbringt. Solche Apparate, welche im Prinzip äußerst einfach sein können, gestatten es, so dünne Schichten des Entwicklers aufzutragen, daß die Kopie praktisch trocken den Apparat verläßt. Apparate, welche mit einer kleinen elektrischen Heizung über die ganze Breite versehen sind, liefern vollkommen trockene Pausen. Ein Entwicklungsapparat, der bis zu 4 m² Pausen pro Minute entwickelt und dieselben trocken abliefert, wird von der N. V. Chemische Fabrik L. van der Grinten, Venlo (Holland), in den Handel gebracht. Pausen von mittlerer Größe sind in weniger als einer Minute ganz fertigzustellen. Dies bedeutet einen großen Vorteil im Lichtpausgewerbe. Das Tempo dieser Entwicklung dürfte als bis heute unerreicht im direkten Reproduktionsverfahren gelten. Da auch die Lichtempfindlichkeit der Diazotyppapiere ohne Azokomponente (Marke O. C.) außerordentlich hoch aufgeführt werden kann, so ist das ganze Verfahren wohl als das schnellste in jeder Beziehung anzusehen, welches heute ausgeübt wird. Es ist vorauszusehen, daß diese Diazotypmethode bezüglich Apparate usw. vielseitige Anregungen geben wird.

Eine sehr beliebte Möglichkeit dieses Verfahrens ist die der Variierung des Tons, welche durch Anwendung verschiedener Azokomponenten im Entwickler sofort möglich ist. Der Verbraucher hat daher nur ein Papier auf Lager zu haben in den üblichen Formaten und Gewichten pro M² und kann seine Drucke auf dieser einen Sorte in beliebigen Tönen je nach Bedarf entwickeln mit verschiedenen Entwicklern. Diese Freiheit besteht nicht bei den Papieren, welche die Azokomponente von vornherein enthalten. Mit diesen kann man nur Bilder in einem Ton erhalten.

Vollständigkeitshalber soll nicht unerwähnt bleiben, daß man Papiere, welche Azokomponenten enthalten, auch mit alkalischen

Flüssigkeiten in der oben beschriebenen Weise entwickeln könnte, und zwar brauchte die alkalische Entwicklungslösung dann die Azokomponente nicht zu enthalten. Man stößt dabei aber auf schon theoretisch vorauszusehende Schwierigkeiten. Bei der flüssigen Entwicklung muß man sich vorstellen, daß die Diazoverbindung der Bildstellen sich in der dünnen Schicht Flüssigkeit auflöst, weil sie wasserlöslich ist. Sie wird natürlich alsbald kuppeln und dann wieder in Form des unlöslichen Azofarbstoffes fixiert werden, aber zwischen dem ersten Auflösen und dem quantitativen Kuppeln wird eine gewisse Zeit verlaufen, in welcher Zeit die Diazoverbindung ausbluten wird. Da sie nun aber später doch Farbstoff bildet, so wird das Resultat aussehen, als ob der Farbstoff an sich geblutet hätte und man wird mehr oder weniger unscharfe Pausen erhalten. Es ist nun ohne weiteres klar, daß dieser Übelstand um so weniger auftreten wird, je rascher die Kupplung stattfindet, und dieses wird erreicht durch Anwendung von Diazoverbindungen von großer Kupplungsaktivität. Aber gerade diese Diazoverbindungen können wieder nicht oder nur schwierig mit Azokomponenten in der Schicht vereinigt werden, da sie beim Lagern vorzeitig kuppeln würden. Aus diesem Grunde wird es immer schwer, wenn nicht unmöglich sein, die flüssige, geruchlose Entwicklung auf Papiere, welche beide Komponenten enthalten, anzuwenden. Bei diesen Papieren ist man daher auf die Entwicklung mit alkalischen Dämpfen (Ammoniak) angewiesen.

Bei der Verwendung von geruchlosem Entwickler nach der oben beschriebenen Methode verwendet man nichtflüchtige Alkalien. Die Alkalimenge im Entwickler muß ausreichen, um an den Bildstellen die Kupplungsreaktion quantitativ zu vollziehen, d. h. die bei der Kupplung frei werdende Säure:

$$RN_2X + HROH \rightarrow RN_2ROH + HX$$

zu neutralisieren. An den belichteten Stellen der Pause, also im weißen Untergrunde braucht keine Kupplung vollzogen zu werden und wird also ein Alkaliüberschuß vorhanden bleiben. Zwar wird auch bei der Belichtung aus der Diazoverbindung ein Molekel Säure frei gemacht:

$$RN_2X + H_2O \rightarrow ROH + N_2 + HX$$

aber diese Säure kommt, weil sie meist flüchtig ist, bei der Entwicklung nicht mehr quantitativ zur Geltung. Im weißen Untergrund der entwickelten Pause wird man also mit einem bleibenden Überschuß an nichtflüchtigem Alkali zu rechnen haben. Dieses Alkali

wirkt besonders in bezug auf das Vergilben auf die Dauer störend. Es ist bekannt, daß Produkte, wie die in der ausgebleichten Schicht vorhandenen, besonders in alkalischem Medium stark Sauerstoff aufnehmen und sich bräunen. Die bekannte alkalische Pyrogallollösung und die photographischen Entwickler sind davon sprechende Beispiele. Hier müssen also ganz besondere Maßnahmen gegen die Vergilbung genommen werden.

Zuletzt möge noch erwähnt werden eine in den van der Grintenschen Patenten beschriebene Möglichkeit der Entwicklung durch Wärme. In diesem Verfahren wird gearbeitet mit Schichten, welche neben Diazoverbindung Pseudokomponente und ein wenig Säure, Salze enthalten von fixen Alkalien mit in der Hitze zersetzlichen oder flüchtigen Säuren: wie z. B. Malonate, Azetate usw. Werden Pausen auf solchem Papiere erhitzt, z. B. durch Passieren mit einem heißen Bügeleisen oder Führen über heiße Walzen, so wird die hitzeunbeständige Säure zerfallen und das daran gebundene Alkali frei werden, welches nunmehr Entwicklung bewirkt. Die Herstellung derartiger Schichten ist nicht einfach, da man beim Trocknen der Schicht begreiflicherweise nicht mit Hitze arbeiten kann.

Integrale Lichtbilder mit Diazosulfonaten nach van der Grinten.

Außer der von Prof. Kögel angegebenen Methode der Integral-Lichtbilderzeugung und eine gewissermaßen außer den von Prof. Kögel aufgestellten Gesetzen (s. Bd. IV 2, Aufl. 1926, S. 485) fallende Möglichkeit bieten die Diazosulfonate. Zur Herstellung von Integral-Lichtbildern mit diesen Verbindungen benutzt man Schichten, welche im Prinzip zusammengesetzt sind wie die Feerschen Diazotypschichten. Man setzt diesen Schichten aber weniger Alkali zu als nach der Feerschen Methode.

Die Feersche Diazotypschicht enthält Diazosulfonat neben Azokomponente und Alkali. Das Diazosulfonat geht bei der Belichtung über in gewöhnliche kupplungsfähige Diazoverbindung, welche bei normaler Ausführung des Feerschen Verfahrens sofort mit der Azofarbstoffkomponente kuppelt und Farbstoff bildet. Die Diazoverbindung, die aus dem Diazosulfonat entsteht, ist aber, wenn sie nicht zum Farbstoff umgesetzt wird, an sich auch noch lichtempfindlich und kann bei weiterer Belichtung in Phenol umgewandelt werden. Diese Reaktionen kann man sich wie folgt vorstellen:

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

$$\underset{\left\{\begin{array}{c}RN_2SO_3Na\\+\\\text{Azokomp.}\end{array}\right\}}{\text{I}} \rightarrow \underset{\left\{\begin{array}{c}RN_2OH\\+\\\text{Azokomp.}\end{array}\right\}}{\text{II}} \rightarrow \underset{\left\{\begin{array}{c}ROH\\+\\\text{Azokomp.}\end{array}\right\}}{\text{III}}$$

$$\downarrow$$

$$\text{IV}$$

$$\text{Farbstoff}$$

Im Ausgangsstadium I ist Farbstoffbildung nicht möglich, weil das Diazosulfonat nicht kuppeln kann. Nach einer gewissen Belichtung kommt man in Zwischenstadium II, in dem Farbstoffbildung möglich ist. Nach weiterer Belichtung kommt man in Endstadium III, in welchem wieder keine Farbstoffbildung möglich ist.

Die Reaktionen:

$$\text{I} \rightarrow \text{II} \text{ und } \text{II} \rightarrow \text{III}$$

sind photochemische Reaktionen, welche je nach der Intensität der Belichtung schnell oder langsam verlaufen.

Reaktion II → IV ist eine Dunkelreaktion, die je nach der vorhandenen Menge Alkali schnell oder langsam verläuft. Die Geschwindigkeit der Reaktionen I → II → III hängt also ab von der Intensität der Belichtung, die der Nebenreaktion II → IV von der Alkalikonzentration.

Wählt man nun zur Photoreaktion möglichst intensive Belichtung und wählt man zur Nebenreaktion nur schwaches Alkali, so kann die Geschwindigkeit der Nebenreaktion so langsam werden, daß sie relativ zur großen Geschwindigkeit der Photoreaktion keine Rolle spielt. Die Reaktion geht dann an Stadium II vorbei nach III und damit ist das Gemisch gegen Farbstoffbildung stabilisiert. Belichtet man aber dasselbe Reaktionsgemisch mit schwachem Lichte, so geht die Photoreaktion langsam und die Nebenreaktion findet Gelegenheit genug, das Reaktionsgemisch II einer weiteren Zersetzung durch Licht zu entziehen und Farbstoff zu bilden nach II→IV. Man kann sich dies nach dem Schema:

Reaktionsverlauf bei intensiver Belichtung.

$$\text{I} \longrightarrow \text{II} \longrightarrow \text{III}$$

Reaktionsverlauf bei schwacher Belichtung.

$$\downarrow$$

$$\text{IV}$$

klar vorstellen.

Will man auf Grund dieser Reaktionen auf Feer sche Schichten Integral-Positive von Positiven herstellen, so hat man nur bei intensivem Lichte zu kopieren, wodurch der Untergrund nach III zu zersetzt wird, und mit schwachem Lichte zu entwickeln, wodurch dann die bei der ersten Belichtung geschützten Stellen Farbstoff bilden durch den Reaktionsverlauf: I → II → IV. Praktische Bedeutung hat diese Methode vorläufig nicht, sie dürfte jedoch anregen und durch weitere Ausbildung zu praktischen Resultaten führen.

Die chemische Fabrik von van der Grinten in Venlo, Holland, fabriziert (1928) zwei Sorten von Diazotyppapieren; die erste seit dem Jahre 1927 in den Handel gebrachte Marke „Primulinpapier“ wird mit Ammoniakdämpfen ähnlich wie das Ozalidpapier trocken entwickelt. Die Lichtpausen sind sehr kontrastreich, ihre Färbung schwarzviolett. Die Haltbarkeit und der Schutz gegen das freiwillige Nachdunkeln der Pausen sind sehr vollkommen.

Die zweite Sorte der van der Grintenschen Diazotyppapiere ist die seit dem Jahre 1928 fabrizierte Marke „O. C.“. Die Entwicklung dieser Sorte geschieht mit einer dünnen Schichte einer alkalischen Lösung der Azokomponente, welche das Bild (die positive Lichtpause) in schwarzer Farbe sehr rasch zum Vorschein bringt. Wässerungsoperationen sind in beiden Fällen überflüssig; jedoch können Drucke auf dem „O. C.“-Papier gewässert werden und sie vertragen auch tadellos Regen, da die schwarze Farbe nicht ausblutet. Die Fabrikation dieser Diazotyppapiere geschieht in bedeutendem Umfange. Sie geben schöne positive Pausen mit dunklen Linien auf weißem Grunde. Die Primulinpapiere kopieren bei Tageslicht oder elektrischem Bogenlicht gleich schnell wie rapides Zyanotyppapier und wie Ozalidpapier und sind 4—6mal empfindlicher als Eisen-Gallus-Lichtpauspapier. Auf die Diazotyppapiere wirkt besonders günstig das Licht der Bogenlampe mit eingeschlossenem Lichtbogen.

Das Primulinpapier erfährt ebensowenig wie die anderen Diazotyppapiere beim Kopieren eine deutlich sichtbare Veränderung; die blaßgelbliche Färbung bleicht im Lichte aus, aber es ist die direkte Kontrolle des Fortschreitens der Lichtwirkung etwas schwer. Bei Verwendung von elektrischem Lichte ist die Belichtungszeit erfahrungsmäßig leicht festzustellen. Bei Tageslicht oder vielleicht überhaupt sind Kopierphotometer zu empfehlen. J. M. Eder ver-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wendete das Eder-Hecht-Kopier-Photometer mit der Keilkonstant 0,3 im Formate von 3×12 cm, das Lichtmengen von 1 bis 1000 anzeigt und leicht abzulesen ist. Man beschickt es mit gewöhnlichem Zelloidinpapier, z. B. Lainer-Hrdliczka „Saturn-Zelloidinpapier“ (für genauere Eichungen des Papieres kann Eders haltbares Chlorsilber-Normalpapier von Herlango in Wien III, Rennweg dienen). Man kopiert bis etwa 60 oder 70 Kopiergrade. Entwickelt wird mit Ammoniakdämpfen, ähnlich wie bei Ozalidpapier.

Sehr wichtig für die praktische Verwendbarkeit eines Lichtpauspapieres für Strichzeichnungen sind das steile Absteigen der Gradation oder ein großes Gamma, denn diese liefern große Kontraste bei rein weißem Grunde in den Kopien. Man pflegt die Größe der Kopier-Kontraste durch den sog. Kopierumfang auszudrücken. Man liest die dunkelste eben noch unterscheidbare Schwärzungsstufe im Sensitometer, die Grenzwerte der Ausbleichung ab und bestimmt die dazugehörigen Lichtmengen.

Der kleine Umfang der Gradation gewisser Diazopapiere bewirkt zwar große Kontraste der Lichtpausen, aber der Spielraum der Belichtung wird entsprechend klein, so daß diese Vorteile nur bei korrekter Exposition ungeschmälert hervortreten. Eine etwas weniger steile Gradation (größerer Kopierumfang) ergibt einen größeren Spielraum der Belichtung, was bei schwankender oder nicht genau kontrollierter Exposition günstig auswirkt.

III. Sensitometrische Prüfung der Lichtpauspapiere.

Bei der Prüfung mit dem Eder-Hechtschen Farbensensitometer zeigt sich, daß bei den Diazotyppapieren die dominierende Hauptwirkung hinter dem blauen Lichtfilter erfolgt, während die Grünempfindlichkeit fast gänzlich fehlt (Unterschied vom Bichromatpapier, das eine sehr gut merkliche Grünempfindlichkeit, aber fast keine Gelb- oder Gelbgrünempfindlichkeit aufweist). Es kommt also dem Primulinpapier vor allem eine sehr große Empfindlichkeit für Blauviolett und das angrenzende Ultraviolett zu und dies erklärt die günstige Wirkung des violett nuancierten eingeschlossenen Kohlenbogens der Dauerbrandlampe. Nachstehende Tabelle veranschaulicht die relative Farbenempfindlichkeit.

Empfindlichkeit hinter Lichtfiltern des EDER-HECHT-Sensitometers bei Tageslicht reduziert auf ideale Transparenz der Lichtfilter mit 100% Transmission:

	Freier Graukeil auf Glas; Durchlässigkeit bis 313 $\mu\mu$	Blau (330 bis 485 $\mu\mu$)	Grün (485 bis 570 $\mu\mu$)	Rotorange
Van der Grintens Primulinpapier, Ozalidpapier . .	100	circa 95	0,4	—
Kaliumbichromat-Papier .	100	69	28	—
Chlorsilber-Normalpapier; Zelloidinpapier	100	85—89	4	—

Den Umfang der Gradation von Lichtpauspapieren untersuchte J. M. Eder (1928) mittels des Eder-Hecht-Graukeil-Photometers bei Tageslicht und fand folgende Ergebnisse:

Papiersorte (Lichtpauspapiere)	Umfang der Gradation	
	Ausgedrückt in Vielfachen des Schwellenwertes	Ausgedrückt in Log Exposition
Rapides Zyanotyp-Papier	32	1,5
Ozalid von Kalle	10	1,0
Primulinpapier von Van der Grinten	8	0,9
O. C. Papier von Van der Grinten	10—12	1—1,1

Dieser kleine Umfang der Gradation (das große Gamma) der Diazo-Lichtpauspapiere entspricht jenem der extra hart kopierenden Gaslicht-Papiere (Chlorsilbergelatine mit Entwicklung) und kann sie sogar übertreffen.

IV. Die Patente der I. G. Farbenindustriegesellschaft, Frankfurt a. Main, Berlin-Treptow für Lichtpauspapiere mit Naphtochinonsulfosäure.

Die Farbenindustrie-Aktiengesellschaft nahm mehrere deutsche und ausländische Patente auf eine Anzahl von photographischen Lichtpaus-Prozessen, die wir im Nachstehenden mitteilen:

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien (Erfinder Max Raeck in Dessau). D. R. P. 458 825 vom 29. 3. 1928; eingereicht 28. 2. 1927.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien, dadurch gekennzeichnet, daß man als lichtempfindlichen Stoff 1,2-naphtochinon-4-sulfosaure Salze verwendet und nach erfolgter Belichtung das Bild mit organischen, freie Aminogruppen enthaltenden Verbindungen entwickelt.

Es ist bekannt, daß 1,2-naphtochinon-4-sulfosaure Salze mit organischen Verbindungen, welche eine oder mehrere freie Aminogruppen enthalten, unter Abspaltung der Sulfogruppe sehr leicht farbige Chinonanile bilden.

Wie gefunden wurde, sind 1,2-naphtochinon-4-sulfosaure Salze lichtempfindlich, so daß sich der genannte Vorgang mit Vorteil zur Herstellung von gefärbten Photokopien, Lichtpausen und dergleichen verwenden läßt. Man macht Papier oder mit einer Gelatineschicht überzogenes Papier, Glas oder Film durch Behandeln mit Lösungen von 1,2-naphtochinon-4-sulfosauren Salzen lichtempfindlich, belichtet z. B. unter einer Zeichnung auf Pauspapier und entwickelt mit organischen Verbindungen, welche eine oder mehrere Aminogruppen enthalten, wobei unmittelbar ein positives Bild der Zeichnung entsteht.

Beispiel 1: Ein mit einer 2%igen Lösung von 1,2-naphtochinon-4-sulfosaurem Kalium getränktes und getrocknetes Papier wird unter einem Schwarz-Weiß-Positiv belichtet und danach in einer 1%igen Lösung von salzsaurem Anilin entwickelt. Die vor der Belichtung geschützten Stellen erscheinen rot auf farblosem Grunde.

Beispiel 2: Papier wird begossen mit einer Gelatinelösung, welche 1,2-naphtochinon-4-sulfosaures Kalium enthält. Nach dem Trocknen und Belichten wird mit einer 1%igen wässrigen Lösung von 1-Methyl-2,4-diaminobenzol entwickelt. Man erhält bordeauxrote Töne.

Beispiel 3: Eine 1,2-naphtochinon-4-sulfosaures Kalium enthaltende Gelatinelösung wird auf Glas gegossen. Nach dem Trocknen und Belichten wird mit einer Lösung von 1-Amino-4-oxybenzol ententwickelt. Man erhält violette Töne.

Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien; Zus. z. Anm. I. 30 470 (Erfinder Max Raeck). D. R. P. 459 796 vom 26. 4. 28; eingereicht 10. 3. 1927.

Patentanspruch: 1. Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien gemäß Patent 458 825, dadurch gekennzeichnet, daß man die Entwicklung in Gegenwart von

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Alkali mit Verbindungen bewirkt, die eine saure Methylen- oder Methylgruppe enthalten.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den lichtempfindlichen und den entwickelnden Stoff gemeinsam dem Schichtträger einverleibt und die Entwicklung des Bildes mit Ammoniakdämpfen bewirkt.

In der am 1. 3. 27 eingereichten, denselben Gegenstand betreffenden Anmeldung ist ein Verfahren beschrieben, das auf der Lichtempfindlichkeit von 1,2-naphtochinon-4-sulfosauren Salzen und der Kondensation von 1,2-naphtochinon-4-sulfosauren Salzen mit organischen, freie Aminogruppen enthaltenden Verbindungen beruht.

Wie weiter gefunden wurde, läßt sich die Ehrlich-Herter-sche Reaktion (vgl. Ber. 38, 3685; Z. f. physiol. Chem. 41, 379; Zeitschrift f. Farbenindustrie 6, 62—68) für den gleichen Zweck verwenden. Man versieht Platten, Film oder Papier mit einer lichtempfindlichen Schicht von 1,2-naphtochinon-4-sulfosauren Salzen, belichtet und entwickelt mit einer alkalischen Lösung eines Stoffes, der eine „saure Methylen- oder Methylgruppe“ enthält. Aus der großen Zahl der hier in Frage kommenden Verbindungen seien beispielsweise angeführt: Trinitrotoluol, Acetessigester, Cyanacetamid, Methylenphenylpyrazolon, Resorcin. Man kann auch der Schicht von 1,2-naphtochinon-4-sulfosauren Salzen die entwickelnde Verbindung unmittelbar einverleiben, worauf man nach dem Belichten das Bild durch Behandeln mit Ammoniakdämpfen hervorruft. Die große Zahl der als Entwickler verwendbaren Substanzen gestaltet die Erzielung fast aller Töne der Farbenskala.

Beispiel: Ein mit einer Schicht von 1,2-naphtochinon-4-sulfosaurem Ammonium und Resorcin versehenes Papier wird nach dem Belichten mit Ammoniakdämpfen entwickelt. Man erhält unmittelbar ein schwarzgrünes Positiv.

Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien; Zus. z. Anm. J. 30470 (Erfinder Max Raeck). — D.R.P. 462398 vom 26. 4. 1928; eingereicht am 25. 4. 1927.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien gemäß Anmeldungen I. 30 470 VI/57b und I. 30 633 VI/57b, dadurch gekennzeichnet, daß als

lichtempfindlicher Stoff Substitutionsprodukte der 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure verwendet werden.

Durch die Hauptanmeldung I. 30 470 VI/57 b ist ein Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien geschützt, bei dem die als lichtempfindlicher Stoff verwendeten 1,2-naphtochinon-4-sulfosauren Salze nach der Belichtung mit organischen, freie Aminogruppen enthaltenden Verbindungen entwickelt werden. In der ersten Zusatzanmeldung I. 30 633 VI/57 b ist dieses Verfahren derart abgeändert, daß die Entwicklung in Gegenwart von Alkali mit Verbindungen bewirkt wird, welche eine saure Methylen- oder Methylgruppe enthalten. Als besondere Ausführungsform wird die Entwicklung des Bildes mit Ammoniakdämpfen für den Fall beschrieben, daß der lichtempfindliche und der entwickelnde Stoff gemeinsam dem Schichtträger einverleibt werden.

Wie nun bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes gefunden wurde, lassen sich als lichtempfindliche Stoffe auch die Substitutionsprodukte der 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure, wie z. B. die Halogen-, Oxy-, Sulfo- usw. Derivate mit dem gleichen Erfolge verwenden.

Beispiel: Ein mit einer Schicht von 1,2-naphtochinon-4,6-disulfosaurem Ammon und Resorcin versehenes Papier wird nach dem Belichten mit Ammoniakdämpfen entwickelt. Man erhält unmittelbar ein violettes Positiv, das nach kurzem Verweilen an der Luft in Rot übergeht.

Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien gemäß I. 30470 VI/57 b, I. 30633 VI/57 b und I. 31005 VI/57 b, dadurch gekennzeichnet, daß als lichtempfindlicher Stoff die Sulfosäuren des 1,2-Naphtochinons oder ihre Substitutionsprodukte, mit Ausnahme der 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure und ihrer Substitutionsprodukte, verwendet werden.

Durch die Hauptanmeldung I. 30470 VI/57 b und die Zusatzanmeldungen I. 30633 und I. 31005 ist ein Verfahren zur Herstellung von Lichtpausen und Photokopien geschützt, das auf der Lichtempfindlichkeit der 1,2-Naphtochinon-4-sulfosäure und ihrer Substitutionsprodukte beruht.

Wie nun weiter gefunden wurde, lassen sich für denselben Zweck auch alle anderen Sulfosäuren des 1,2-Naphtochinons, z. B. 1,2-Naphtochinon-6-sulfosäure, 1,2-Naphtochinon-3,7-disulfosäure, und deren Halogen-, Oxy- usw. Derivate mit dem gleichen Erfolg verwenden.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Beispiel: Ein mit einer Schicht von 1,2-naphtochinon-3,6-disulfosaurem Natrium und Resorcin versehenes Papier wird nach dem Belichten mit Ammoniakdämpfen entwickelt. Man erhält unmittelbar ein violettes Positiv, das nach kurzem Verweilen an der Luft in Bordeaux übergeht.

V. Verschiedene andere Mitteilungen über Lichtpause- und Photokopierverfahren.

Eugène Gay[1]), Lyon (Frankreich), erhielt Patente auf eine besondere Klasse von Diazoverbindungen und zwar abgeleitet von Anisidinen und Naphtanisidinen bzw. deren Halogen-, Nitro-, Sulfo-, Karboxy-Derivaten. Französisches Patent 616 562 und englisches Patent 282 894. An Stelle von gewöhnlichen Azofarbstoffkomponenten verwendet Gay vorzugsweise Azylderivate von ein- oder mehrwertige Phenole, Naphtole, Dioxynaphtaline, Amidonaphtole usw. von der allgemeinen Formel ROAC. Französisches Patent Nr. 31 582 (Zusatzpatent zu Patent 616 562) und englisches Patent 283 274. Der Vorteil dieser Phenole, Naphtole usw. besteht u. a. darin, daß sie mit den Diazoverbindungen gemischt werden können, ohne daß vorzeitige Kupplung eintritt. Die volle Kupplungsfähigkeit dieser Verbindungen kommt erst bei der Einwirkung eines Alkali zur Geltung.

E. Gay gibt folgendes Beispiel der Ausführungsart:

Amino-dimethyl-Hydrochinon	10 g
Konzentrierte Schwefelsäure	8 g
Wasser	1000 ccm
Zu dieser Lösung wird in der Kälte eine Lösung von Natriumnitrit	4,8 g
in Wasser	10 ccm

hinzugefügt und in dieser gemischten Lösung Papier oder eine andere Unterlage eingetaucht, getrocknet, unter einer Strichzeichnung belichtet, bis die vom Licht getroffenen Stellen weiß werden.

Diese Kopien werden entwickelt, in einer Lösung von

Amino-di-Sulfosäure-H	20 g
Wasserfreies Natriumkarbonat	20 g
Wasser	1000 ccm

In diesem Bade entwickelt sich eine violette positive Lichtpause.

Als weiteres Beispiel ist folgendes angegeben:

Eine Diazolösung, wie im obigen Beispiel zum Sensibilisieren verwendet wurde, wird noch versetzt mit 30 g 1,8-Diazetyl-dioxynaphtalin-3,6-Difulsosäure in 1 Liter Wasser.

Hiermit wird Papier bestrichen, getrocknet und unter einer positiven Vorlage kopiert.

---

1) Phot. Korresp. 1927, S. 352; Amer. Phot. 1927, S. 659.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das Bild kann mit Ammoniakdämpfen entwickelt werden.

Die Quantenausbeute bei der photochemischen Zersetzung lichtempfindlicher Diazoverbindungen untersuchte W. Schrötter (1928). Es wurden einige Diazoverbindungen in wässeriger Lösung mit monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen energetisch definiert und die Photolyse an der Hand des abgespaltenen volumetrisch bestimmten Stickstoffs unter Variation der Versuchsbedingungen (Lichtintensität, Konzentration der Lösung, Temperatur, Wellenlänge) verfolgt.

Diazo-Dreifarbendrucke stellen Werner Langguth und Charles Hummel (Schweiz) durch Superposition von Bildern in den drei Grundfarben her, die mit verschiedenfarbigen Diazo-Bildern hergestellt werden. Hierfür geeignete Diazoverbindungen verschiedener Konstitution werden von den Erfindern angegeben (Englisches Patent Nr. 274 129 vom 9. Juli 1926; Brit. Journ. of Phot. 1928, S. 410. Supplement vom 6. Juli 1928).

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

VIERUNDZWANZIGSTES KAPITEL.

OPALOGRAPHIE.

Unter dem Namen Opalographie hat sich ein im Jahre 1910 von Hermann Hurwitz u. Co. in Berlin erfundenes und patentiertes Verfahren zur Herstellung von beliebig vielen Drucken in fetter Farbe von einer Opalglasplatte, Mattglas- oder gewöhnlichen Glasplatte oder Flächen von Porzellan, in späteren Ausführungen auch auf Email und auch Metall, Eingang verschafft.

Die Glasplatte wird mit einer alaunhaltigen Lösung von Traubenzucker in sehr dünner Schicht bedeckt und ein mit einer alkalischen Tinte beschriebenes Papier angepreßt, wobei an den Schriftstellen im Kontakt mit der dünnen Alaunschicht unlösliches Aluminiumhydroxyd ausgeschieden wird, das fette Druckerschwärze annimmt und als Druckform dient. (Das Verfahren gelingt auch mit Zeriumsalzen anstatt der Aluminiumsalze, E.)

Die Opalographie hat große Verbreitung in Kanzleien, Ämtern und Betrieben aller Art gefunden, weil es in einfachster Form, ohne Verwendung einer Presse, die Vervielfältigung von Schriften und linearen Zeichnungen gestattet.

Mit der Photographie steht derzeit das Verfahren kaum in Zusammenhang, aber es sind Anknüpfungspunkte möglich (s. u.), weshalb wir in diesem Bande, der speziell der Lichtpauserei gewidmet ist, auf die Opalographie eingehen. Das Opalograph-Verfahren ist in Deutschland durch die D. R. P. Nr. 250 203, 250 706, 292 208 (in Österreich: H. Hurwitz u. Co., Nr. 64 536, 64 537, 64 538, 87 296, 99 011) bekannt gemacht worden.

Wir gehen an der Hand der österreichischen Patentbeschreibungen näher auf die Opalographie ein.

Österreichische Patentschrift Nr. 64 536. Hermann Hurwitz & Co., Berlin. Verfahren zur Herstellung einer zum Drucken beliebig vieler Vervielfältigungen nach einem Original geeigneten Druckform.

Priorität vom 5. August 1910 (Anmeldung im Deutschen Reiche).

„Den Gegenstand der Erfindung bildet ein Vervielfältigungsverfahren, bei dem die Schriftelemente durch Reaktion zweier mit-

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

einander auf der Oberfläche der Unterlage in Kontakt gebrachter Agenzien entstehen. Es ist bekannt, auf Hektographenflächen Farbe abnehmende und Farbe abstoßende Stellen dadurch zu schaffen, daß man die Hektographenflächen mit Schriftzügen aus gerbenden Substanzen (Tinten) in Berührung bringt. Es ist weiter bekannt, auf starren Flächen, wie Stein, Zink und dgl., durch Umdruck mit geeigneter Tinte auf der Oberfläche der Druckplatte ebenfalls Stellen zu schaffen, die die Farbe annehmen oder abstoßen."

„Das neue Verfahren geht zunächst ebenfalls von einer starren Druckfläche aus, nämlich von einer Mattglasplatte, und erzeugt durch Zusammenwirken einer Tinte mit einer Vorpräparation der Glasplatte latente Druckelemente, die in geeigneter Weise später entwickelt werden. Das Verfahren unterscheidet sich von dem Hektographenverfahren dadurch, daß auf die inerte Druckunterlage, also die Glasplatte, eine Präparation in unmeßbar dünner Schicht durch Wischen aufgebracht wird und mit diesem dünnen Überzug der zu vervielfältigende Druck in Kontakt gebracht wird."

„Das Verfahren wird wie folgt ausgeübt: Die Glasplatte wird zunächst am besten mit Säuren, wie Salzsäure, gesäubert und sodann mit einer Mischung,die im wesentlichen aus Traubenzuckerlösung und Alaun eventuell unter Zusatz von etwas Magnesiumchlorid besteht, leicht und gleichmäßig überfahren und jeder Überschuß dieser Flüssigkeit durch Tampons so weit heruntergewischt, daß die Glasplatte vollkommen trocken erscheint. In der Praxis geht man so vor, daß man, um eine Operation zu sparen, die zur Reinigung der Platte notwendige Salzsäure gleich der Traubenzucker-Alaunlösung zusetzt. Auf die so vorbereitete Platte wird dann das mit einer gallussäurehaltigen Tinte geschriebene Original mit der Schriftseite aufgelegt und eine kurze Zeit, beispielsweise eine bis fünf Minuten, je nach dem Alter der Schrift, gleichmäßig aufgepreßt. Die Tinte besteht beispielsweise aus einer Lösung eines Eisensalzes und Gallussäure, der man Ammoniak und zur Verdickung Gummiarabikum zugesetzt hat. Nachdem das Original von der Platte abgehoben ist, sind auf derselben irgend welche Veränderungen nicht wahrnehmbar. Die noch immer trocken erscheinende Glasplatte wird nunmehr mit einer borsäurehaltigen Glyzerinlösung überfahren. Um eine genügende Löslichkeit der Borsäure zu erzielen, setzt man dem Glyzerin einige Tropfen Alkali, Soda oder Borax zu oder verwendet von vornherein borsaures Alkali. Mit dieser Flüssigkeit wird nun die Platte wiederum überwischt und darauf mit einem Tampon nachgetrocknet. Die nächste Operation besteht

nunmehr in dem Einreiben mit Druckerschwärze. Man nimmt ein paar Tropfen Druckerschwärze auf einen Tampon und überreibt damit die gesamte Platte, wobei alsbald die Schriftzüge bzw. sonstigen Bildelemente klar hervortreten. Die überschüssige, nicht auf den Bildelementen verbleibende Druckerschwärze bleibt zum Teil bereits am Tampon haften und der Rest wird beim nunmehr folgenden Einwalzen mit Druckerschwärze von der Walze an den nicht druckenden Stellen abgehoben. Das so hergestellte Negativ läßt sich ohne Pressendruck lediglich durch Anglätten, z. B. mit einer Handwalze, drucken. Es bedarf nach jedesmaligem Abziehen lediglich eines leichten Einschwärzens. Es gelingt auf diese Weise, eine beliebige Anzahl von Kopien abzunehmen, die an Schriftschärfe und Intensität dem Original gleichen. Will man, um die Platte anderweitig zu gebrauchen, die Schrift entfernen, so genügt es, die Platte mit einigen Tropfen Salzsäure abzuwaschen. Am besten benutzt man hierzu die zur ersten Präparation bereits benutzte Mischung von Traubenzucker, Alaun und Salzsäure, weil nach der Entfernung der Schrift von der Platte und nach Abtrocknen derselben die Platte sofort wieder zur Aufnahme eines neuen Umdruckes bereit ist.

„Bei dem vorbeschriebenen Verfahren ist davon ausgegangen, daß das Original mit der oben bezeichneten Gallustinte geschrieben ist. Zum Zweck der Vervielfältigung von mit mechanischem Druck oder Schreibmaschine hergestellten Originalen empfiehlt es sich, so vorzugehen, daß das Original in fettiger oder klebender Tinte hergestellt wird und in frischem Zustande mit einem durch Eintrocknen der oben bezeichneten Gallustinte gewonnenen Pulver eingerieben wird."

Patent-Ansprüche: „1. Verfahren zur Herstellung einer zum Drucken beliebig vieler Vervielfältigungen nach einem Original geeigneten Druckform, dadurch gekennzeichnet, daß eine mattierte Platte oder Walze aus Glas, Porzellan, Email oder sonst einer inerten starren Masse zunächst mit einer im wesentlichen aus Traubenzucker und Alaun bestehenden Flüssigkeit überwischt, der Überschuß abgetrocknet, ein mit aus Gallussäure und Eisensalz bestehender Tinte geschriebenes Original mit der Bildseite kurze Zeit aufgepreßt, die äußerlich unveränderte Platte sodann mit einer Flüssigkeit, die im wesentlichen aus einer borsäurehaltigen Glyzerinlösung besteht, überfahren und sodann mit Druckerschwärze in bekannter Weise eingerieben und überwalzt wird."

„2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in fetten oder sonstigen klebenden Farben mit Schreibmaschinen oder sonstigen mechanischen Schreibarten hergestellte Original mit

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

einer eingetrockneten und gepulverten, im wesentlichen aus Gallussäure und Eisensalzen bestehenden Tinte eingerieben wird, bevor es auf die vorbereitete Platte aufgelegt wird."

Österreichische Patentschrift Nr. 64537. Hermann Hurwitz & Co., Berlin.

Druckverfahren. Erstes Zusatzpatent zum Patente 64536. Anmeldung 23. März 1912.

Den Gegenstand des vorliegenden Zusatzpatentes bildet eine weitere Ausgestaltung des Druckverfahrens nach dem Stammpatente. Das Verfahren des Stammpatentes benutzt als Material für die auf vorbereitete Platte zu übertragenden Schriftzüge usw. eine im wesentlichen aus Eisen und Gallussäure, eventuell unter Zusatz von Ammoniak bestehende Tinte. Bei der weiteren Erforschung der Vorgänge, die der Veränderung der ersten Bearbeitung der Glasplatte zugrunde liegen, hat die Erfinderin erkannt, daß die gallussäurehaltige Eisentinte ersetzt werden kann durch andere Substanzen, welche geeignet sind, die in der ersten Bearbeitung der Platte enthaltenen Salze (Alaun, Magnesiumsalze u. dgl.) unter Bildung unlöslicher Körper zu ersetzen. Die Erfinderin hat gefunden, daß der Effekt der Vorbereitung der präparierten Platte aus Glas, Porzellan und sonstigem starren, inerten Material zur Aufnahme der Druckfarbe im Sinne des Verfahrens des Stammpatentes, wenn auch nicht in hervorragendem Maße, so doch merkbar, durch Ammoniak allein erzielt wird, wobei wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks dieses zur Benutzung als Tinte selbstverständlich wenig geeignet ist. — Die Erfinderin hat aber weiter gefunden, daß im Sinne des Verfahrens des Stammpatentes als Tinte unter anderem beispielsweise kohlensaures Ammoniak, Aufschwemmungen von Oxyden, die mit den in der Bearbeitungsschicht der Glasplatte enthaltenen Salzen basische unlösliche Verbindungen bilden, geeignet sind. So beispielsweise wirken Aufschwemmungen von Eisenhydroxyd oder Eisenoxyd auch Aufschwemmungen anderer Oxyde im gleichen Sinne. Auf dieselbe Reaktion ist es wahrscheinlich zurückzuführen, daß auf Kreidepapier bzw. sogenanntes gestrichenes Papier gedruckte Zeichnungen ebenfalls auf die bearbeitete Glas- usw. Schicht reagieren, nur daß da nicht der Druck selbst, sondern die unbedruckten Stellen die Platte für die Annahme der Farbe befähigen. Es entsteht also bei der Berührung der Platte mit auf Kreidepapier gedruckten Zeichnungen nach dem Einschwärzen ein Negativ. Ebenso verhalten sich die für Blaupausen bekannten

Eisenpapiere, wenn dieselben nach kräftigem Belichten, unter dem Original mit Ammoniak-Sodalösung oder Pottaschenlösung weiter behandelt werden. Auch die fixen Alkalien in kaustischer wie in kohlensaurer Form sind für das Verfahren mehr oder minder brauchbar. Ebenso können in der Tinte organische Salze verwendet werden, die bei dem Kontakt mit der bearbeiteten Platte zur Bildung unlöslicher Verbindungen mit den Substanzen der ersten Bearbeitung Anlaß geben."

„Es wurde ferner gefunden, daß der für die erste Bearbeitung der Glasplatte im Stammpatente vorgeschlagene Traubenzucker durch andere ähnlich wirkende hygroskopische Körper, wie beispielsweise Invertzucker, Kapillarsyrup, Rübensyrup, Mannit, Lävulose sowie Glyzerin mit mehr oder weniger gutem Erfolge zu ersetzen ist. An Stelle Alaun in der gleichen Bearbeitung können auch andere lösliche Aluminium- oder Magnesiumsalze verwendet werden und es kann eventuell auch ein Zusatz von Chlorkalzium oder geeigneten Alkalisalzen gemacht werden. In allen Fällen wichtig ist, daß in der ersten Bearbeitung ein durch das Material der zu vervielfältigenden Schrift usw. unlöslich abzuscheidender Körper vorhanden ist. Die oben beschriebenen, als Tinte zu verwendenden Substanzen können ebenso als Tränkungsmittel für Farbbänder, wie auch im Sinne des Anspruches 2 des Stammpatentes als Pulver zum Einstäuben benutzt werden, nachdem sie in geeigneter Weise in feste Form gebracht sind."

„Die Erfinderin hat weiter gefunden, daß bei der Feucht- und Entwicklungsflüssigkeit, welche nach dem Umdruck des Originals auf die Metallplatte bei dem Verfahren nach dem Stammpatente angewendet wird, an Stelle der im Stammpatente vorgeschlagenen borsauren Salze die Salze anderer schwacher Säuren, insbesondere die Alkalisalze organischer Säuren, wie z. B. Zimtsäure, Salizylsäure, Benzoesäure u. dgl. mit Vorteil Verwendung finden können."

„Bezüglich der im Stammpatente beschriebenen Vorrichtung hat die Erfinderin weiter noch eine Neuerung gefunden, die sich auf das Anpressen des zu vervielfältigenden Originales bezieht. Im Stammpatente geschieht dieses vermittels einer weichen, z. B. aus Filz bestehenden Schicht, die im Deckel befestigt und durch Federn angepreßt ist."

„Die Erfinderin hat nun befunden, daß mit Vorteil diese mittels Federn angepreßte Filzschicht ersetzt werden kann durch eine der Druckfläche genau entsprechende Platte, beispielsweise einer Spiegelglasplatte, die durch Adhäsion sich vollkommen fest auf die Druckfläche legt. Es findet damit ein noch besseres und gleichmäßigeres

Anpressen des zu vervielfältigenden Originals auf die Druckfläche statt. Selbstverständlich ist Bedingung, daß sowohl die Druckfläche, wie die aufzulegende Spiegelglasfläche derart plan sind, daß der Adhäsionsdruck zustande kommt. Diese Glasplatte kann eventuell ebenso wie die Filzplatte im Deckel des Apparates befestigt sein."

Patent-Ansprüche: „1. Neuerung in dem Verfahren nach dem Stammpatente Nr. 64 536, bei welchem eine starre, inerte Platte (Mattglas, Porzellan usw.) mit einer Aluminiumsalze und hygroskopische Mittel enthaltenden Lösung eingerieben und auf die nachgetrocknete Platte das zu vervielfältigende Original aufgelegt wird, dadurch gekennzeichnet, daß als Tinte zur Herstellung des Originals an Stelle der Gallus-Eisenlösung Lösungen oder Aufschwemmungen anderer Substanzen, wie kohlensaurer Kalk, benutzt werden, die mit Aluminium- bzw. Magnesiumsalzlösungen unlösliche Fällungen ergeben."

„2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tinte für die Herstellung des Originals Lösungen oder Aufschwemmungen von Alkalien, alkalischen Erden, deren alkalisch wirkenden Salzen, wie Karbonaten usw., verwendet werden."

„3. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tinte für die Herstellung des Originals Lösungen oder Aufschwemmungen von Salzen solcher Säuren, insbesondere solcher organischen Säuren verwendet werden, die mit Aluminium bzw. Magnesium unlösliche Salze bilden, wie hochmolekulare Fettsäuren."

„4. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Tinte für die Herstellung des Originals Aufschwemmungen von mit Säuren Salze bildenden Metalloxyden, wie Kupferoxyd, benutzt werden."

„5. Eine Abänderung des Verfahrens nach dem Stammpatente Nr. 64 536, darin bestehend, daß in der zum ersten Einreiben der Glas- usw. Platte benutzten Flüssigkeit der Traubenzucker ganz oder teilweise durch andere hygroskopische Substanzen, wie andere Zuckerarten oder Glyzerin, und der Alaun ganz oder teilweise durch andere Aluminiumsalze oder durch Magnesiumsalze ersetzt ist."

„6. Eine Abänderung des Verfahrens nach dem Stammpatente Nr. 64 536, darin bestehend, daß in der zur Entwicklung der Schrift, nach dem Auflegen des Originals benutzten Flüssigkeit die Borsäure bzw. die löslichen Borate durch andere schwache Säuren, ins-

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

besondere organische Säuren, wie Salizylsäure, Zimtsäure, Benzoesäure, Ölsäure und deren lösliche Salze, ersetzt werden."

Zweites Zusatz-Patent zum Österr. Patente Nr. 64536. — Hermann Hurwitz & Co. in Berlin. Druckverfahren.

Österr. Patentschrift Nr. 64538. Angemeldet 17. Mai 1912.

Die Patentansprüche sind: „1. Ausführungsform des Vervielfältigungsverfahrens nach Patent Nr. 64536, darin bestehend, daß das zu vervielfältigende Original als Schablone hergestellt, auf die präparierte Glasplatte gelegt und darauf ein mit der zur Reaktion geeigneten Tinte überzogenes Blatt aufgelegt und so in Kontakt mit der Platte gebracht wird."

„2. Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor oder nach dem Auflegen der Schablone auf die Platte die Tinte in Pulver- oder flüssiger Form direkt auf die Rückseite der Schablone aufgetragen wird."

Hermann Hurwitz & Co. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Vervielfältigungen. Österreich. Patent Nr. 99011; mit der Priorität: Patentanspruch 1 vom 20. August 1921, Patentanspruch 2 vom 20. Juli 1922 (gemäß den Anmeldungen im Deutschen Reich).

Hermann Hurwitz Co. in Berlin.

Verfahren zur Herstellung von Vervielfältigungen. Angemeldet am 4. August 1922; zuerkannte Priorität: Patentanspruch 1 vom 20. August 1921, Patentanspruch 2 vom 20. Juli 1922 (Anmeldungen im Deutschen Reiche). Beginn der Patentdauer: 15. August 1924.

„Es ist ein Verfahren bekannt geworden, bei dem durch Wechselwirkung einer alkalisch reagierenden Tinte mit einer Flüssigkeit, die neben andern Substanzen Alaun oder andere Aluminiumsalze enthält, auf einer inerten, starren Fläche latente Schriftzüge erhalten werden, die im Gegensatz zu den andern Stellen der inerten Platte annahmefähig für Fettfarben, insbesondere für glyzerinhaltige Fettfarben sind."

„Es wurde nun gefunden, daß in gleicher Weise sich Druckformen erzeugen lassen, wenn an Stelle der inerten Platte, die beispielsweise aus Mattglas besteht, Platten aus solchen Metallen verwendet werden, deren Salze die Reaktion mit der fällenden Tinte

geben. Es ist dann notwendig, die Platte derart zu präparieren, daß sich eine ganz feine unmeßbare Schicht des zur Fällung durch die Tinte geeigneten Salzes bildet. Dieses Verfahren soll im folgenden an einzelnen Beispielen erläutert werden:

Beispiel I. Man nimmt z. B. eine Aluminiumplatte und überreibt diese mit einer Flüssigkeit, die eine sehr verdünnte Salzsäure darstellt, wobei die aus den älteren Patenten bekannten Zusätze ebenfalls zugegen sein können. Man reibt mit dieser Flüssigkeit die Platte ein, trocknet sie so weit wie möglich nach und legt dann das mit alkalischer, z. B. ammoniakalischer Tinte beschriebene Original auf. Nach dem Abheben wird dann in bekannter Weise die Platte mit Fettfarben eingewalzt bzw. eingerieben, denen ebenso wie nach den älteren Patenten Stoffe, wie Glyzerin, zugesetzt sein können. Die so vorbereitete Platte druckt dann wie es für die inerte Glasplatte bekannt ist.“

„Beispiel II. Eine genügend versilberte Platte beispielsweise aus Messing oder Kupfer wird mit einer Präparationsflüssigkeit ein- und trockengerieben, die Salpetersäure in starker Verdünnung enthält. Mit dieser Platte läßt sich nach dem Kontakt mit dem Original in bekannter Weise drucken.“

„Beispiel III. Eine geschliffene und mattierte Platte möglichst reinen Eisens wird mit einer Flüssigkeit ein- und trockengerieben, die eine geringe Konzentration an Salz- und Schwefelsäure und etwas Salpetersäure enthält, und dann in bekannter Weise mit dem in alkalischer Tinte beschriebenen Original in Kontakt gebracht. Auch diese Platte läßt beim Einwalzen mit Fettfarbe die latenten Schriftzüge in druckfähiger Form erscheinen.“

„Für die Erreichung des technischen Erfolges ist es unter allen Umständen wichtig, daß auch bei Herstellung vieler Abzüge der nicht druckende Grund eine gewisse Azidität und Feuchtigkeit behält, um die Fettfarbe beim Einwalzen abzustoßen, so daß diese ausschließlich auf den Schriftzügen sitzen bleibt.“

„Anmelderin hat nun gefunden, daß von den mannigfaltigen Möglichkeiten, den Grund feucht und sauer zu erhalten, die zweckmäßigste die ist, daß in der zu benutzenden Fettfarbe eine Säure im Gemisch mit Glyzerin emulgiert wird. Beim Einwalzen der Platte nimmt dann der Grund sofort aus der Farbe das saure Glyzerin auf und stößt die Fettfarbe ab.“

„Mineralsäuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure usw. sind für den Zweck brauchbar. Nur besteht eine gewisse Schwierigkeit in der

Dosierung insofern, als ein auch nur ganz geringer Überschuß dieser starkwirkenden Säuren bereits zu einem Angriff auf die Schriftzüge führt. Besser geeignet, weil bequemer anzuwenden, sind die starken organischen Karbon- bzw. Sulfosäuren, wie beispielsweise die Oxalsäure, Weinsäure, Phenolsäuren, Apfelsäure u. dgl. Am besten aber haben sich die nicht alkalisch reagierenden Salze derartiger Säuren bewährt, wie beispielsweise Kaliumnatriumtartrat (Seignettesalz). Wird dieses Salz in wässerigem Glyzerin gelöst und in der Farbe gut emulgiert, so wird durch dieses Salz bei jedesmaligem Überwalzen die Azidität des nicht druckenden Grundes gestärkt bzw. wenigstens nicht geschwächt und der Grund bleibt klar, so daß sich praktisch genommen eine unbegrenzte Anzahl von Abzügen von der gleichen Druckform machen läßt."

Patent-Ansprüche: „1. Verfahren zur Erzeugung an den Druckstellen Fettfarbe annehmender im übrigen abstoßender Druckplatten für Vervielfältigungszwecke, dadurch gekennzeichnet, daß eine Platte eines geeigneten Metalls als Druckform verwendet wird und diese dadurch für den Druck vorbereitet wird, daß sie mit einer, das Material der Platte in Lösung bringenden Flüssigkeit, z. B. einer dazu geeigneten Säure ein- bzw. abgerieben wird, worauf dann weiter in bekannter Weise ein die Metallösung fällendes, insbesondere mit ammoniakalischer Tinte geschriebenes Original mit der Platte in Kontakt gebracht und die letztere sodann nach Abnahme des Originals mit Fettfarbe eingefärbt wird.

2. Bei dem Verfahren nach Anspruch 1 die Verwendung einer für andere Verfahren an sich bekannten fettigen Druckfarbe, in der neben Glyzerin Säuren oder nicht alkalisch reagierende Salzlösungen emulgiert sind."

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

NAMENVERZEICHNIS.

A.

Abney 32. 80. 121. 122. 156.
Albert, A. 83. 85.
Andresen 237.
Arndt u. Troost 25. 100. 111 117.
Artus 183. 184.
Avis 181.

B.

Badische Anilin- und Sodafabrik 13. 177.
Baker, Thorne 91.
Balsamo 179.
Bank 108.
Bartlett 134. 163. 179.
Baseler 96.
Basler 43.
Batteux 64.
Baudesson 72.
Baur 158.
Becquerel 182.
Benham 181.
Benrath 13.
Bergmann 228.
Bertsch 40.
Bestuscheff 7.
Bevan 227.
Boivin 25. 100. 160. 161.
Bollmann 28. 159. 161.
Borlinetto 24.
Boullay 184.
Bovier 160.
Brengou 84.
Briant 152.
Brown G. E. 34.
Bürger 201.
Burian 208.
Burnett 159. 161. 181.
Burton 103. 104.
Bussy 8.

C.

Carmine 224.
Carter 70.
Cazares 50.
Cembrano 145.
Chastaing 184.
Christensen 68.
Clark 121. 122. 152. 156.
Clerc 35. 36. 81. 115.
Colas 90.
Collache 72. 73.
Corkle 121.
Courtois 158.
Cox 134.
Crabtree 68.
Cunningham 66.

D.

Daniel 84.
Dietrich 3.
Dingler 7. 26. 28. 30. 160.
Döbereiner 7. 166.
Dolland 153.
Dommer 67.
Dorel 81. 82. 84.
Dörstling 48.
Douglas 86. 221.
Draper 7. 24. 31. 99. 163.
Dumont 84.
Dürener Fabrik präparierter Papiere s. Renker u. Co.

E.

Ebert 143.
Eder 1. 6 bis 10. 13. 14. 16. 18. 20. 25. 30. 32. 35. 37 bis 39. 41. 68. 81. 106. 121. 125. 126. 150. 155. 161. 165. 178 bis 180. 183. 184. 189. 195. 196. 213. 214. 219 bis 222. 227. 242 bis 244.
— -Hecht 243. 244.
Edwards, F. 45. 208.
Ehrlich 246.
Emery 121.
Englich 117.
Ennser 91.
Erdmann 213.

F.

Fabro 100. 104.
Feer 240. 242. 243.
Fehling 178.
Fisch 40. 41. 65. 66. 72. 73. 75. 78. 79. 91. 94. 95.
Fischer 156.
Fishenden 83. 85.
Frankenburger 13.
Fredeking 45.
Fremy 170.
Frieser 208.

G.

Gaedicke 120. 140. 141. 154.
Garnier 27.
Gay 20. 248.
Gehe 37.
Gehlen 7.
Gerbe 69.
Geymet 121.
Goolds 91.
Gray 24. 99.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Green 227. 237.
Grinten 230 bis 234. 236. 238. 240. 242.
Gröger 124.
Gros 196.
Groß 227.
Großkopf 58.

H.

Hagen 161.
Hager 3.
Halden u. Co. 98.
Hall 83.
Halleur 27. 30.
Hammond 109.
Harris 153.
Haugk 75.
Herschel 9. 21 bis 26. 31. 32. 72.
Herter 246.
Hesekiel 123.
Hill 161.
Himly 64.
Hoesch 44.
Hößl & Laad 58.
Houzeau 73.
Hübl 105. 120 bis 123. 126. 127. 130. 131. 133 bis 136. 138. 139. 141. 142. 145. 149 bis 151. 153. 156.
Hudson 199.
Hughes 22.
Hummel 249.
Hunt 24. 26. 99. 166. 181.
Hurwitz 86. 250. 253. 256.

I.

I. G. Farbenindustrie A.-G. 244.
Inglis 183.
Inston 136.

J.

Jacoby 104 bis 106. 123. 135 bis 138. 141. 146. 198.
Jahoda 228.
Janeway 64.
Janistyn 213.
Jarman 101. 109.
Jimori 15.
Jobbe-Duval 65.
Johnson 155.
Joltrain 73. 75.
Jones, Chapman 142, 148.
Just 123.

K.

Kalle & Co. 68. 227. 228. 231.
Karschulin 32. 33.
Keiley 121.
Kleb 44.
Koch, Hugo 223.
Kögel 227. 230. 234. 240.
König 58.
Kraft 201.
Krause 225.
Kreutzer 21. 27. 28. 159.

L.

Lagrange 39. 67.
Lainer 122. 126. 127. 133. 134. 136. 139.
Lainer-Hrdliczka 243.
Lang 210.
Langguth 249.
Larus 111.
Lea, Carey 39. 125.
Lenhard 155.
Lewinsohn 145.
Liebig 134.
Liesegang, E. 22. 29. 34, 73. 162. 163. 211. 214. 215. 218.
—, R. E. 98. 152. 159.
Link 213.
Lizzard 75.
Leo, van 101.
Lumiére 41. 166 bis 168. 170 bis 173. 176. 177. 195. 201 bis 203. 208 bis 212.
Lüppo-Cramer 183. 184. 189. 217.
Lurz 130.
Lux 44. 93.

M.

Maes 140.
Mallmann 100. 134.
Marchand 7.
Martin 29.
Martinez 199.
Menke 151.
Mercator 34.
Merck 37.
Michel 71.
Michels 101.
Miethe 39. 81. 153.
Monckhoven 166.
Moureu 232.

N.

Nakahara 91.
Namias 40. 100. 106. 112. 114. 116. 184 bis 186. 188. 189. 193. 194.
Naumann 121.
Neue Photogr. Gesellschaft 41. 214.
Neusiedler Papierfabrik 44.
Nicol 24. 100. 101.
Niepce 20. 33. 159—161.
Niewenglowski 214.

O.

Obernetter 20. 28. 179. 180.
Ommeganck 137.
Ost 162.

P.

Packham 154.
Pease 62.
Pellet 17. 19. 23. 24. 72 bis 74. 77.
Perth 215.
Peukert 84.
Phipson 41.
Pizzighelli 23. 73 bis 75. 120 bis 123. 125. 127. 134. 143. 156.
Platinotype Co. 123. 147.
Plotnikow 13. 32. 33. 158. 201.
Poitevin 7. 27. 28. 73. 78. 89 bis 91. 160.
Pringle 148.
Probst 65.
Puzzled 90.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

R.

Raeck 245. 246.
Rapp 140. 142. 153.
Reboul 182.
Reiß 56 bis 58. 61. 62. 229. 230.
Renault 179. 182.
Renck 69.
Renker & Co. 42. 43. 75. 114 115.
Reynolds 7. 164.
Rickmann 164.
Riegel 90.
Romanesco 121.
Rother 4.
Ruff 237.
Ruiter 215.
Rumsey 98.
Ruß 117.

S.

Saal 157.
Salmon 27.
Schäuffelen 54. 55. 57.
Schmidt, H. 44.
Schnauß 39.
Schoeller, Felix u. Bauch 44.
—, Hugo Albert, 44.
Schömmer 196. 197.
Schönbein 216.
Schrötter 249.
Schuberth 35. 73.
Schwarz, H. 39.
—, Rob. 15.
Schweiger 166.
Schwickert 41.
Scolik 100. 134.
Shaw 56.
Shawcroß 79. 91. 95. 115.
Sheppard 199.
Shipson 26.
Siemens & Halske 55.
—-Schuckert-Werke 59, 60.
Smith, P. 141.
Smitts 134.
Sollet 35. 92.
Spiller 148.
Spörl 35. 157.
Steigmann 195. 196. 198.
Stein 237.
Steinbach & Cie. 44.
Stenger 35.
Stern 230.
Stieglitz 121.
Stolze 35. 120.
Strakosch 150.
Suckow 7.
Sutton 161.
Szigeti 29. 30.

T.

Tede 15.
Tellkampf 81. 82. 85. 86. 220.
Thompson 91. 95.
Thomson 35. 100. 102. 108. 109. 124. 164.
Townsend 160. 161.
Tranchant 69.
Traube 81. 85. 86.

U.

Uhlenhut 26.
Unger & Hoffmann 123.
Unruhe 213.

V.

Valenta 1. 5. 8. 13. 39. 40. 43. 125. 164. 184. 198. 216.
Vogel, E. 148. 153.
—, H. W. 11. 35.
Vranek 201.

W.

Wandrowsky 35. 36. 92. 94. 98.
Warren 121.
Wassiljewa 215.
Waterhouse 75. 77.
Waverley 151.
Weinert 230.
Weissenberger 78. 126.
Westinghouse-Hewitt-Gesellschaft 56.
Wightman 143.
Willis 121. 122. 139. 141.
Wilson, M. 148.
Wothly 161 bis 163.

Y.

Yellot 121.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SACHVERZEICHNIS.

A.

Abdruck mit Fettfarben von Leimflächen 86 bis 88.
Alizarin 71.
Alizarin-Blau 68.
—-Gelb 68.
—-Orange 68.
—-Rot 68.
Aluminiumhydroxyd, Rolle in der Opalographie 250.
Amidobenzoësäure, Wirkung auf Manganbilder 175.
Amidophenol bei Zyanotypie-Beizfarbenbildern 68.
Ammoniak, uransaures 159.
Ammoniakentwicklung in der Diazotypie 228. 231.
Ammoniakentwicklungskasten für Ozalidpapier 228.
Ammoniumferrioxalat 2. 9.
Ammoniumferritartrat 9.
Ammoniumferrizitrat 4 bis 6. 9.
—, braunes 5.
—, grünes 5. 6.
Ammoniumpersulfat im Platinpapierentwickler 135.
Amphitypprozeß 26.
Anilin, Wirkung auf Manganbilder 174.
Anilinschwarz-Zyanotypien 68.
Anthrazenblau 68.
Anthrazenbraun 71.
Antioxygènes 232.
Äpfelsäure und Eisenchlorid 13.
Äquopentazyaneisensalz 15.
Argentotypie 19. 24. 25. 99. 100.
Argopapier 106.
Arsen, photographische Bilder mit 213.
Autographie 222.
Azofarbstoffkomponente 231. 242.
Azylderivate im Kopierverfahren 248.

B.

Beizfarbenbilder 19. 20.
— auf Zyanotypien 67.
Beleuchtungsvorrichtungen für Lichtpauserei 55 bis 62.
Benzidin zum Entwickeln der Kobaltbilder 203.
Benzidinchlorhydrat, Wirkung auf Manganbilder 174.
Berlinerblau 14. 16. 23.
Berlinerweiß 23.
Berlinergrün 15. 16.
Blaudruck, photographischer s. Zyanotypie.
— —, im Sinne der Delfter Fayence 68.
Blauholz 71.
Blautonung der Platinbilder 151.
Bleiazetat in der Platinotypie 136.
Bleisalze, Kopierverfahren mit 216. 217.
Blutlaugensalz, gelbes, und Ferrizitrat 22. 72.
—, s. a. Ferrozyankalium.
Braune Töne auf Platinpapier 135. 136.
Braunfilm-Lichtpauspapier 115.
Buchdruckfarbe im Lichtpausverfahren 78 bis 80.

C.

Chemischer Sensibilisator 11.
Chinondiazid, Kopierverfahren mit 227.
Chlorgold, Behandlung der Eisen-Lichtbilder mit 24.
—, — — — s. a. Chrysotypie.
Chlorkalzium-Trockenbüchsen für Platinpapier 131.
Chlorsilber-Eisen-Silberpapier 117.
Chloruran 159.
Chrysotypie 12. 19. 24.
Cuprotyp 181.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

D.

Delfter Fayence mittels Zyanotypie 68.
Diapositive mittels Kallitypie 109. 110.
— — Platinotypie 156.
Diapositive mittels Zyanotypie 69.
Diazo-Dreifarbendruck 249.
Diazosulfonate, integrale Lichtbilder mit 240 bis 244.
Diazotypie, Kopierumfang 243. 244.
—, Lichtpausverfahren mit 227 bis 249.
Diazotyppapiere für schwarze Bilder auf weißem Grund 231 bis 233.
—, Nachentwicklung 236. 238. 242.
—, Sensitometrie der 243. 244.
—, Trockenentwicklung 228. 231. 242.
—, Variierung des Tones 238.
Diazotypschichten mit Pseudokomponenten 233 bis 240.
Diazoverbindungen, Kopierverfahren 227 bis 249.
—, Quantenausbeute 249.
Diglykollatferrisäure 13.
Diphenylamin-Sulfat, Wirkung auf Manganbilder 174.
Doppelsalze der Eisenoxalate 1. 2. 5. 127.
Douglasgraph-Verfahren 86. 221. 222.
Durchsichtiges Lichtpausleinen 69.
— Lichtpauspapier 115.

E.

Eikonogen, Wirkung auf Manganbilder 175.
Einstaubverfahren 27 bis 29.
—, Ferrizitrat im 28. 29.
—, Gummiarabikum im 27. 28.
Eisenalaun 16.
Eisenblaupapier s. Gummi-Eisenprozeß, Zyanotypie.
Eisenchlorid 6 bis 8. 10.
— mit organischen Salzen, Zersetzung im Licht 6 bis 12.
— — Oxykarbonsäuren im Licht 13.
— und Äpfelsäure 13.
— — Kupferchlorid 20. 179. 180.
— — Malonsäure 13.
— — Mandelsäure 13.
Eisenchlorid und Milchsäure 13.
— — Oxalsäure 9. 11. 12.
— — Urannitrat 19. 89. 160.
— — Weinsäure 9. 13.
— — — im Einstaubverfahren 27.
— — Zitronensäure 9. 13.
Eisen-Galluspapier, Körnen des 96.
Eisen-Gallusverfahren s. Tintenkopierprozeß.
Eisen-Gelatinedruck s. Fotoldruck.
Eisenhydroxydbilder, Umwandlung von Zyanotypien in 70.
Eisenkarbonyl, lichtempfindliche Papiere mit 13.
Eisenlichtbilder und Kaliumhypermanganat 26.
Eisenoxalat 1. 2.
—, Doppelsalze von 1. 2. 5. 127.
Eisenoxalat s. a. Ferrioxalat.
Eisenoxyd, äpfelsaures 12. 13. 22.
—, oxalsaures s. Ferrioxalat.
—, weinsaures 9.
—, zitronensaures s. Ferrizitrat.
Eisenoxydammoniak, zitronensaures, s. Ammoniumferrizitrat.
— -Alaun 4.
Eisensalze als Beschleuniger photochemischer Reaktionen 17.
— — Lichtkatalysatoren 17.
—, hygroskopische Eigenschaften 27 bis 29.
— und organische Substanzen für Pigmentbilder, photolithographische Umdruckpapiere 28.
— — Quecksilbersalze 17. 18. 26.
—, Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten 27 bis 29.
—, Wirkung des Sonnenspektrums auf 31 bis 33.
— zum Kopieren, lichtempfindliche 1 bis 20.
Eisensalz-Lichtbilder, Zurückgehen des Bildes 18.
Eisen-Silber-Kopierpapier 4. 99 bis 118.
—, Ferrizitratlösung für 4. 24.
—, Halbtonbilder auf 116. 117.
— -Verfahren, Photoxylographie mit 117. 118.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Eisenverbindungen, Kopiermethoden mit lichtempfindlichen, Übersicht 21 bis 30.
—, photochemische Zersetzung von Lösungen der 6 bis 12.
— s. a. Ferriverbindungen.
—, Veränderung von Papier usw., überzogen mit lichtempfindlichen 17.
Emailbilder 27. 28.
Entwickler, Wirkung auf Manganbilder 137 bis 176.
Entwicklungsmaschine für Ozalidpapier 229. 230.

F.

Farbreaktionen gewisser Entwickler auf Manganbilder 174. 175.
Farbstoffbäder für Zyanotypien 67. 68. 70.
Fehlingsche Lösung, Lichtempfindlichkeit 178.
Ferriammoniumsulfat 4.
Ferriammoniumzitrat 4 bis 6. 21.
—, braunes 5. 35 bis 37.
—, — im Fotoldruck 83.
—, grünes 5. 37 bis 39.
—, —, Herstellung 6.
—, — im Fotoldruck 83.
— in getrennten Lösungen 21.
— und Quecksilbersalze 26.
Ferriazetat 8.
Ferriformiat 8.
Ferrioxalat 1. 2. 9. 19. 21.
—, basisches 2.
— für Platinotypie, Darstellung 125 bis 127.
— in getrennten Lösungen 22.
— in der Photolithographie 30.
—, normales 1.
—, — Ammonium- 2. 39.
—, olivenbraunes Kalium- 2.
—, smaragdgrünes Kalium- 2.
—, — Natrium- 2.
— und Selendioxyd 29. 30.
—, Zersetzung im Licht 10.
—, Zusätze und Wirkung fremder Substanzen 127.
Ferripentachlorpropionat 13.
Ferritartrat 9. 19. 21. 40.
— in getrennten Lösungen 22.
— und Quecksilbersalze 26.
Ferritrichlorazetat 13.
Ferriverbindungen, äpfelsaure 12. 13. 22.
—, malonsaure 12. 13.
—, Mandelsäure und 13.
—, milchsaure 12. 13.
Ferrizitrat 2 bis 4. 19. 21.
—, Aufbewahrung 5.
—, Herstellung 3.
— im Einstaubverfahren 28. 29.
— mit gelbem Blutlaugensalze 22.
— - und Ferrizyankaliumgemisch 22.
— — Quecksilbersalze 26.
— — Schwefelzyankalium 22.
— zu Eisen-Silber-Kopierpapier 4. 24.
Ferrizyanammonium 16.
Ferrizyankalium, chemische Lichtreaktionen 15. 16.
— in Gemischen mit Ferrizitrat usw. 22.
— und dessen Gemische, Verhalten im Lichte 13 bis 16. 20. 22.
Ferrizyanwasserstofflösung 16.
Ferro-prussiat-Prozeß s. Zyanotypie.
Ferrozyankalium und Ferrizitrat 22. 23.
— zum Sichtbarmachen des Lichtbildes 19.
Ferrozyankobaltoxyd, Kopierversuche mit 206 bis 208.
Fettfarben, Lichtpausen mit 78 bis 88.
—, — —, Leimschichten für 82 bis 88.
Feuchtigkeit, Verhalten der Eisensalze gegen — beim Belichten 27 bis 29.
Fotoldruck 19. 81 bis 86.
—, Gelatineschicht für 82 bis 85.
—, Zyanotyppapier für 83.
Fulgurdruck 84.

G.

Gallozyanin 71.
Gallus-Eisenprozeß 19. 89 bis 98.
— s. a. Tintenkopierprozeß.
Gallussäure für blauviolette Töne 71.
— im Tintenkopierprozeß 89. 94 bis 98.
Gelatine-Vorpräparation im Quecksilberkopierverfahren 198.
Glanzwachs für Platinbilder 142.

Glykolsäure 13.
Goldverstärkung der Platinbilder 153. 154
Gradationsumfang der Lichtpauspapiere 244.
Guajakol, Wirkung auf Manganbilder 175.
Gummiarabikum im Einstaubverfahren 27. 28.
— — Lichtpausverfahren 23. 45. 78.
Gummi-Eisenlösung, Bereitung 74 bis 76.
Gummi-Eisenprozeß 23. 24. 72 bis 77.
Gummi-Platindruck 157.
Gummi-Zyanotypprozeß 45.

H.

Halbtonkopien auf Eisensilberpapier 116. 117.
Hämatoxylin zum Entwickeln von Kobaltbildern 203.
Hauch, Sichtbarmachung der Eisenlichtbilder durch 25.
Heiß-Entwicklungsplatinpapier 120. 132 bis 139.
— mit Palladiumsalzen 138.
Hektographenmasse für Lichtpausen mit fetter Farbe 82 bis 88.
Hexazyaneisensalz 15.
Hygroskopische Eigenschaften der Eisensalze 27 bis 29.
— Leimschichten für Lichtpausen mit fetter Farbe 86 bis 88.

I. J.

Integrale Lichtbilder mit Diazosulfonaten 240 bis 244.
Iridiumsalze in der Platinotypie 121.
Jodkaliumlösung als Entwickler 20.

K.

Kaliumbichromat im Platinpapierentwickler 135.
— und Eisensalze 26.
— — organische Substanzen im Licht 17.
Kaliumferrioxalat 2. 8. 9.
—, normales smaragdgrünes 2.
—, olivenbraunes 2.
—, Veränderung im Lichte 8. 9.
Kaliumhypermanganat und Eisen-Lichtbilder 26.
Kaliumpalladiumchlorür 145.
— für Sepiaplatinbilder 145.
— im Palladiumpapier 145 bis 147.
Kaliumplatinchlorür, Darstellung 123 bis 125.
Kalium-Vanadiumsalz, weinsaures 212.
Kallitypie 19. 24. 99 bis 110.
—, Diapositive mittels 109. 110.
—, Präparation des Papieres 103 bis 108.
—, Rohpapier für 102.
Kallityp-Platinpapier 108. 109.
Kalt-Entwicklungsplatinpapier 120. 132. 139 bis 142.
Katechu zum Tonen von Blaudrucken 65.
— — — — Platinbildern 149. 152. 154.
Kobaltbilder, Entwickeln 202.
—, — mit organischen Substanzen 203.
Kobalt-Eisenkopierprozeß 208.
Kobaltgallat, Lichtempfindlichkeit 203. 205.
Kobalti-Kaliumoxalat 201.
Kobaltioxalat 201.
Kobaltoxyd 202.
—, milchsaures, Lichtempfindlichkeit 206.
Kobaltoxydhydrat 202.
Kobaltsalze, Kopierverfahren mit 201 bis 208.
Kobalttartrat, Lichtempfindlichkeit 203. 205.
Kobalttriaminnitrit, Photochemie des 208.
Kobaltzitrat, Lichtempfindlichkeit 203. 204.
Kombinationsverfahren mittels Platinotypie 156. 157.
Kopieren des Platinpapieres 134.
— — Zyanotyppapieres 50. 51.
— von Zeichnungen auf Chromatgummi 86.
Kopierphotometer 243.
Kopierverfahren mit Arsen 213.
— — Azylderivaten 248.
— — Bleisalzen 216. 217.
— — Chinondiazid s. Ozalidpapier.
— — Diazoverbindungen 227 bis 249.
— — Eisen-Gallusverfahren s. Tintenkopierprozeß.
— — Eisensalzen 21 bis 30.

Kopierverfahren mit Eisensalzen s. auch Zyanotypie usw.
— — Eisen-Silberverbindungen 4. 99 bis 118.
— — Kobaltsalzen 201 bis 208.
— — Kupfersalzen 178 bis 182.
— — Mangansalzen 166 bis 177.
— — Molybdänsalzen 214. 215.
— — Palladiumsalzen 145 bis 147.
— — Platinsalzen 19. 119 bis 157.
— — Quecksilbersalzen 183 bis 200.
— — Selen 29. 30.
— — Silber-Platinverbindungen 108. 109.
— — Tintenkopierprozeß 89 bis 98.
— — Tusch-Eisenkopierprozeß 79.
— — Uransalzen 19. 79. 158 bis 165.
— — Vanadinsalzen 211. 212.
— — Wolframsalzen 215.
— — Zeriumsalzen 209. 210.
— — Zinnsalzen 218.
Kopiervorrichtungen für Lichtpauserei 51 bis 62.
— — — mit Luftpumpen 54. 59.
Körnen des Eisengalluspapieres 96.
Kupferbichromat, Kopierverfahren mit 181.
Kupferchlorid auf Papier 179. 180.
— in der Platinotypie 136.
— und Eisenchlorid im Licht 20. 179. 180.
Kupferoxyd-Natron, oxalsaures 178.
Kupferplatten, Photographien auf metallischen 181. 182.
Kupfersalze, Kopierverfahren mit 178 bis 182.
Kupfer-Sulfozyanidlösung für Zyanotypie-Beizfarbenbilder 68.
Kupfertonung der Platinbilder 151. 152.

L.

Leimschichten für Lichtpausen mit Fettfarben 82 bis 88.
Leinwand, Zyanotypie auf 69. 70.
Lichtbilder auf Eisensalzpapieren, Sichtbarmachen 18 bis 20.
— — —, Zurückgehen 18.
Lichtkatalysatoren, Eisensalze als 17.
Lichtpausedruck 19. 81 bis 86.
Lichtpausen mit fetter Farbe 78 bis 88.
— — — —, Hektographenmasse für 82 bis 88.
— — — — s. a. Fotoldruck.
— mittels Tintenkopierprozeß 89 bis 98.
Lichtpause-Pressedruck, Abarten 226.
Lichtpause-Zinkflachdruck 219 bis 226.
Lichtpausleinen 69. 70.
Lichtpausmaschinen 51 bis 62.
— für Ozalidpapier 228. 229.
Lichtpauspapier, durchsichtiges 115.
Lichtpauspapiere mit Naphtochinonsulfosäure 244 bis 248.
—, Sensitometrie 243. 244.
—, Umfang der Gradation 244.
Lichtpausverfahren, Buchdruckfarbe im 78 bis 80.
—, Gummiarabikum im 23. 45. 78.
—, Pellets 17. 19. 23. 24. 72 bis 77.
Linien, blaue, auf weißem Grund 72.
—, schwarze, auf weißem Grund 89 bis 98. 219. 220. 231.
—, weiße, auf blauem Grund 34.
Lithographie, Lichtpausedruck für 220 bis 226.
Luftfeuchtigkeit, Wirkung in der Platinotypie 131. 143.

M.

Magnesiumferrioxalat im Sepiapalladiumpapier 146.
Malonsäure und Eisenchlorid 13.
Mandelsäure und Eisenchlorid 13.
Manganbilder, Tabelle der Farbreaktionen von gewissen Entwicklern 174. 175.
—, Wirkung von Entwicklern auf 173 bis 177.
Manganoxyd, Kopierverfahren mit milchsaurem 171. 172.
—, — — oxalsaurem 169.
—, — — phosphorsaurem 166 bis 169.
—, — — weinsteinsaurem 170. 171.
—, — — zitronensaurem 170.
Manganpapier, Wirkung des Sonnenspektrums auf 177.
Mangansalze, Kopierverfahren 166 bis 177.
Mélagraphie 92.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Merkuriammoniumchlorid 190.
— und Ferrioxalat 194.
Merkuriammoniumoxalat 189 bis 193.
Merkuriammoniumtartrat 193.
Merkuribromid 189.
Merkurichlorid 189.
— und Ammoniumoxalat 195.
— — Ferriammoniumzitrat 197.
Merkurijodid 189.
— in wässerigen Gelatinelösungen 189.
Merkurilaktat und Ferrioxalat 196.
Merkuronitrat 184. 185.
Merkuroxalat 186. 187.
— und Ferrioxalat 193. 194.
Merkurosalze im Kopierverfahren 183 bis 188.
Merkurotartrat 185.
Merkurozitrat 185.
Metaphenylendiamin, Wirkung auf Manganbilder 175.
Milchsäure und Eisenchlorid 13.
Molybdänsalze, Kopierverfahren mit 214. 215.
Molybdänsäure 214.

N.

Naphtochinonsulfosäure, Lichtpauspapiere mit 244 bis 248.
Naphthylamin, Wirkung auf Manganbilder 174.
Natriumazetat als Entwickler für Platinpapier 134.
Natriumferrioxalat 2. 12.
Natriumkarbonat als Entwickler für Platinpapier 134.
Natriumplatinchlorid im Palladiumpapier 146.
Natriumwolframat, Kopierverfahren mit 215.
Natriumzitrat als Entwickler für Platinpapier 134.
Negrographie 219. 220.
Nerventinktur, Bestuscheffs 7.
Nickelsulfat beim Tonen von Zyanotypien 65.
Nitroprussidnatrium 16. 67.
Nitroresorzin 70. 71.
Normalchlorateisenlösung 127.
Normalferrioxalatlösung 126.
Normalplatinlösung für Platinotypie 125.

O.

O. C. Diazotyppapier 233. 242.
Opalographie 250 bis 258.
—, Rolle des Aluminiumhydroxyds 250.
Orthoamidophenol, Wirkung auf Manganbilder 175.
Othello-Papier 117.
Oxalsäure und Eisenchlorid 9. 11. 12.
Oxykarbonsäuren mit Eisenchlorid im Licht 13.
Ozalid-Trocken-Lichtpausverfahren 227 bis 230.
—, Kopier- und Entwicklungsmaschine 228 bis 230.

P.

Palladiotyppapier 147.
Palladiumpapier 145 bis 147.
Palladiumphosphat 147.
Palladiumsalze in der Platinotypie 121. 138.
Papier für Gummi-Eisenprozeß 76.
— — Zyanotypie 42 bis 45.
Papyrographie 80.
Paramidophenol, Wirkung auf Manganbilder 175.
Paraphenylendiamin für Zyanotypie-Beizfarbenbilder 68.
—, Wirkung auf Manganbilder 174.
Pellets Lichtpausverfahren 17. 19. 23. 24. 72 bis 77.
— —, Entwicklung, Fixierung des Bildes 77.
— —, Herstellung der lichtempfindlichen Lösung 74 bis 76.
— —, Papier für 76.
Pentaaminonitrosokobalt 201.
Phenolsulfosäure, Wirkung auf Manganbilder 175.
Phloroglucin, Wirkung auf Manganbilder 175.
Phosphorsaures Ammonium im Palladiumpapier 146.
— — in der Platinotypie 136.
Photantitupimeter 7.

Photolithographie mit Lichtpausen in fetter Farbe 79.
Photometerlösung 189.
Photoxylographie mit Eisen-Silberkopierverfahren 117. 118.
Physikalische Verstärkung der Platinbilder 152 bis 154.
Pigmentbilder mit Eisensalzen 28.
Platin im Entwickler für Platinotypie 141.
Platinbilder, Abschwächen 154.
—, Bleichen 154.
—, chemische Natur der fertigen schwarzen und braunen 148 bis 150.
—, Fertigstellen 155.
—, Fixieren 137.
—, Gelbfärbung 137.
—, Glanzwachs für 142.
—, Goldverstärkung der 153. 154.
—, Kaltentwicklung 120. 132. 139 bis 142.
—, Katechutonung 149. 152. 154.
—, Kopieren 134.
—, Kupfertonung 151. 152.
—, Lackieren 155.
—, physikalische Verstärkung 152 bis 154.
—, Silberverstärkung der 152. 153.
—, Tonen 150 bis 154.
—, Urantonung 150. 151.
—, Verstärken 150 bis 154.
—, Wässern 137.
—, Zerat für 155.
Platineisenlösung, Überziehen des Papieres mit 129 bis 131.
Platin-Kallitypiepapier 108. 109.
Platinmohr 148.
Platinotypie 19. 119 bis 157.
— auf Holz, Leinen, Seide 156.
—, Darstellung der Präparate für 123 bis 127.
—, Diapositive mittels 156.
—, Doppelsalze der Ferrioxalate in der 127.
—, Geschichte 121 bis 123.
—, Iridiumsalze in der 121.
—, Kombinationsverfahren mittels 156. 157.
—, kombiniert mit Gummidruck 157.
Platinotypie, Literatur 120. 121.
— mit Hervorrufung 120. 133 bis 143.
— — Selbstentwicklung 120. 143 bis 145.
Platinotypie, Natriumferrioxalat-Normallösung 127.
—, Normalchlorateisenlösung 127.
—, Normalferrioxalatlösung 126.
—, Normalplatinlösung 125.
—, Palladiumsalze in der 121. 138.
—, Quecksilbersalze in der 121.
—, Rohpapier für 128. 129.
—, Vergrößerungen mittels 156.
—, Wirkung der Luftfeuchtigkeit in der 131. 143.
—, Zusätze fremder Substanzen in der 127.
Platinpapier, Aufbewahrung 131.
—, Blei-Eisenlösung für 139. 140.
—, braune Töne mittels Quecksilbersalzen 135.
— für Strichreproduktion 141.
—, Glyzerin im Entwickler für 140.
— mit glänzender Oberfläche 142. 143.
— — kalter Entwicklung 139 bis 142.
— — platinfreier Entwicklung 133 bis 137. 139.
— — Silberzusatz 147. 148.
— — Uransalzen 147. 148.
— — zwei Platineisenlösungen 157.
—, Sepia-, mit Heißentwicklung 138, 139.
—, Verarbeiten von altem 154.
—, verschiedene Sensibilisierungs- und Entwicklungsmethoden 132 bis 145.
— zum Auskopieren 143 bis 145.
Platintonung von Quecksilberbildern 188.
Platin-Verstärkung für Platinbilder 153.
Playertypie 226.
Positive Lichtpausen 23. 72 bis 77.
Positivfilm-Lichtpauspapier 115.
Pressen für Zinkflachdruck 223 bis 225.
Primulinpapier 233. 242.
Protokatechusäure, Wirkung auf Manganbilder 175.
Pseudokomponenten in Diazotypschichten 233.
Pyrogallussäure im Tintenkopierprozeß 89.
—, Wirkung auf Manganbilder 175.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Q.

Quantität der Zersetzungsprodukte von Ferrizyankalium 14.
Quecksilberazetat und Ferrioxalat 197.
Quecksilberjodür 183.
Quecksilberkopierverfahren, Gelatine-Vorpräparation im 198.
Quecksilberoxyd 183.
Quecksilberoxydul 183.
Quecksilbersalze im Platinpapierentwickler 135.
— in der Platinotypie 121.
—, Kopierverfahren mit 183 bis 200.
— und Eisensalze 17. 18. 26.
— — Ferriammoniumzitrat 26.
— — Ferritartrat 26.
— — Ferrizitrat 26.
— s. a. Merkuri-, Merkurosalze.
Quecksilbersalzemulsion mit Entwicklung 199.

R.

Reaktionsverlauf im Kopierprozeß mit Diazosulfonaten 241.
Resorzin, Wirkung auf Manganbilder 175.
Rohpapier für Gummi-Eisenprozeß 76.
— — Kallitypie 102.
— — Pellets Lichtpausverfahren 76.
— — Platinotypie 128. 129.
— — Tintenkopierprozeß 92.
— — Zyanotypie 42 bis 45.
Rohrzucker im Palladiumpapier 147.
Röteltonung von Platinbildern 150 bis 152.

S.

Satistapapier 147.
Säure-Einreibmaschine für Tintenkopierprozeß 96. 97.
Selendioxyd und Ferrioxalat 29. 30.
Selenotypie 30.
Selentonung von Quecksilberbildern 196.
Senoltonung von Quecksilberbildern 196. 198.
Sensibilisator, chemischer 11.
Sensitometrie der Lichtpauspapiere 243. 244.
Sepia-Blitz-Leinen 25.
— — -Lichtpauspapier 25. 110 bis 114.
—, Kopieren und Fertigstellung 114.
Sepia-Blitz-Lichtpauspapier, physikalische Verstärkung 115. 116.
— Tonen 25.
Sepiabraune Töne auf Platinpapier 136. 141.
Sepiapalladiumpapier, Magnesiumferrioxalat im 146.
Sepia-Papier, durchsichtiges 115.
—, physikalische Verstärkung der Kopien auf 115. 116.
Sepiaplatinbilder 136.
Sepiaplatinpapier 138. 145.
—, Kaliumpalladiumchlorür im 145.
Sichtbarmachen der Eisenbilder durch Hauch, Wasserdampf 25.
— — — mittels Silbernitrat 24. 25.
Silberplatinpapiere, kombinierte 108, 109.
Silberverstärkung d. Platinbilder 152, 153.
Silberzusatz im Platinpapier 147.
Similiplatinpapier 25. 100.
Solarisation beim Eisengalluspapier 98.
Sonnenspektrum, Wirkung auf Eisen- und Uransalze 31 bis 33.
—, — — Manganpapier 177.
Streichmaschine für Lichtpauspapier 46 bis 50.

T.

Tageslicht-Schnelldruckpapier 106.
Tannin im Tintenkopierprozeß 89.
Temperatur des Entwicklers, Einfluß in der Platinotypie 134.
Tintenbilder 19.
Tintenkopierprozeß 89 bis 98.
—, Entwickler auf der lichtempfindlichen Schicht 95 bis 98.
—, Entwicklungsmaschine für 96. 97.
—, Gallussäure im 89. 94 bis 98.
—, Herstellung der Lichtpauspapiere 93. 94.
—, Kopieren und Entwickeln 94.
—, Korrekturen im 98.
—, lichtempfindliche Lösung 90 bis 92.
—, Rohpapier für 92.
—, Solarisation im 98.
Toluidin, Wirkung auf Manganbilder 174.
— zum Entwickeln der Kobaltbilder 203.
Toluilendiamin, Wirkung auf Manganbilder 175.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Trockenbüchsen für Platinpapier 131.
Trockenmaschine für Lichtpauserei 62.
Turnbull-Blaudruck s. Zyanotypie.
Tusch-Eisenkopierprozeß 79.

U.

Umdruckpapier mit Eisensalzen, photolithographisches 28.
Undurchsichtiges Papier, Lichtpausen nach Zeichnungen auf 51.
Uran, weinsaures 159.
Urankollodium, Kopierverfahren mit 161 bis 163.
— s. a. Wothlytypie.
Urannitrat im Platinpapier 147. 148.
— und Eisenchlorid 19, 89. 160.
— — Gelatine 165.
Uranpapier, Präparation 160.
—, verschiedene Töne auf 160. 161.
Uransalze bei Tintenbildern 90.
—, Kopierverfahren mit 19. 79. 158 bis 165.
—, Wirkung des Sonnenspektrums auf 31 bis 33.
Uransilberpapier ohne Kollodium 163 bis 165.
Urantonung der Platinbilder 150. 151.
Uranylchlorid, für Lichtpausen mit fetter Farbe 79. 81.
— im Platindruck 164.
Uranylnitrat für Lichtpausen mit fetter Farbe 79. 81.
— im Licht 158. 159.
Uranylsalze im Licht 1. 17. 18. 158. 159.

V.

Vanadinchlorür, Lichtempfindlichkeit 211
Vanadiumpentoxyd 212.
Vanadiumsalz, phosphorsaures 212.
—, weinsaures Kalium- 212.
Vanadiumsalze, Kopierverfahren mit 211. 212.
Vergrößerungen mittels Platinotypie 156.
Verzögerer bei der Entwicklung von Platinpapier 135.
Vorpräparation der Rohpapiere für Platindruck 128.

W.

Waschmaschine für Lichtpauserei 62.
Wasserdampf, Sichtbarmachen der Eisenlichtbilder durch 25.
Weinsäure und Eisenchlorid 9. 13.
— — — im Einstaubverfahren 27.
Wolframsäure, Lichtempfindlichkeit 215.
Wothlytypie 19. 161 bis 163.

X.

Xylidin, Wirkung auf Manganbilder 174.

Z.

Zerat für Platinbilder 142.
Zeriumsalze, Kopierverfahren mit 209. 210.
Zinkflachdruck, Lichtpausverfahren für 220 bis 226.
—, Pressen für 223 bis 226.
Zinkoxalat im Platinpapierentwickler 135.
Zinnbromürpapier 218.
Zinnsalze, Kopierverfahren mit 218.
Zitronensäure und Eisenchlorid im Licht 9. 13.
Zucker im Einstaubverfahren 27.
Zurückgehen der Lichtbilder auf Eisensalzpapieren 18.
Zyanotyp-Gelatinedruck 81 bis 86.
— s. a. Fotoldruck.
Zyanotypie 5. 12. 13. 19. 21. 34 bis 71.
—, Abschwächen 64.
—, Ammoniumpersulfat zum Verstärken 38.
—, Arrowroot in der 45.
— auf Leinwand 69.
— — Stoff, Umwandlung in Eisenhydroxydbilder 70.
—, Beizfarbenbilder mittels 67. 68.
—, Beleuchtungsanlagen beim Kopieren 55 bis 62.
—, Borax-Katechulösung zum Tonen 65.
—, Braunfärbung 65.
—, chemische Reaktionen beim Kopieren 40.
—, Darstellung 35. 42 bis 50.
—, Dextrin in der 45.
—, Diapositive mittels 69.
—, Duplexpapier für 44.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zyanotypie, Fixieren 63.
—, Gelatine in der 45.
—, Grünfärbung 65.
—, Gummiarabikum in der 45.
—, Haltbarkeit 66.
— im Stile der Delfter Fayénce 68.
—, Kaliumchromat als Vorpräparation 43.
—, Kopiervorrichtungen für 51 bis 62.
—, Literatur 34. 35.
—, Maschinen zur Papierpräparation 45 bis 50.
— mit braunem Ferriammoniumzitrat 35 bis 37.
— — farbigem Untergrund 42.
— — Gemischen von Ferrisalzen 41.
— — grünem Ferriammoniumzitrat 37 bis 39.
— — Kobaltisalzen 41.
— — Manganisalzen 41.
— — Molybdänsäure 41.
Zyanotypie mit oxalsauren Salzen 39. 40.
— — Uranylsalzen 41.
— — weinsaurem Eisenoxyd 40.
—, Rohpapier für 42 bis 45.
—, Rotfärbung mit Chlorkupfer 42.
—, Schwarzviolettfärbung 65.
—, Schönen 64.
—, Spül- und Trockenmaschine für 63
—, Stärkekleister in der 39.
—, Tonen 65. 66.
—, Überzeichnen mit Tusche 64.
—, Umwandlung in schwarze Silberbilder 67.
—, — — — Tintenbilder 66. 67.
—, Verstärken 38.
—, Violettfärbung 65.
Zyanotypien, Farbstoffbäder für 27. 68. 70.
—, Tonen mit Katechu 65.
—, — — Nickelsulfat 65.
Zyanotyppapier für Fotoldruck 83.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Ausführliches Handbuch der Photographie.

Herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder.

e. Direktor der staatlichen Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt zu Wien.

Band I.

1. Teil: **Geschichte der Photochemie und Photographie.** Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Kustos E. Kuchinka 4. Aufl. Mit über 150 Abbildungen. In Vorbereitung.

2. Teil: **Photochemie** (die chemischen Wirkungen des Lichtes). Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 4. Auflage. Mit über 50 Abbildungen. In Vorbereitung.

3. Teil: **Die Photographie bei künstlichem Licht,** Spektrumphotographie, Aktinometrie und die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage mit 409 Abbildungen und 10 Tafeln. 26,—, gebunden 30,—.

4. Teil: **Die photographischen Objektive.** Von Professor Dr. Weidert. 4. Auflage. Mit über 270 Abbildungen. In Vorbereitung.

Band II.

1. Teil: **Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren.** Von Dr. Lüppo-Cramer. 3. Auflage. Mit 16 Abbildungen. 38,—, gebunden 41.—.

2. Teil: **Die Photographie mit dem Kollodiumverfahren.** (Nasses und trockenes Kollodiumverfahren, Bromsilber- und Chlorsilber-Kollodium-Emulsion). Mit 69 Abbildungen. 3. Auflage. 17,20, geb. 19,20

3. Teil: **Die Daguerreotypie und die Anfänge der Negativphotographie auf Papier.** (Talbotypie, Niepcotypie und ältere Negativverfahren). Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Kustos E. Kuchinka. Mit zahlreichen Abbildungen. 4,70, gebunden 6.20.

4. Teil: **Die Herstellung photographischer Rasternegative für photomechanische Zwecke** (Autotypie). Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Dr. A. Hay. 3. Auflage. Mit zahlr. Abb. 6,30, geb. 7,80.

Band III.

Die Photographie mit Bromsilber- und Chlorsilbergelatine. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Dr. Lüppo-Cramer unter Mitwirkung von Dr. M. Andresen, Dr. Ing. F. Wentzel, Dr. Schuloff und anderen Fachmännern. 6. Auflage. Mit zahlreichen Abbildungen. In Vorbereitung.

Band IV.

1. Teil: **Die Auskopierverfahren mit Silbersalzen.** Von Dr.-Ing. F. Wentzel. 3. Auflage. Mit 58 Abbildungen u. 18 Tafeln. 21,—, geb. 23,50.

2. Teil: **Das Pigmentverfahren, Öl-, Bromöl- und Gummidruck.** Lichtpaus- und Einstaubverfahren mit Chromaten, etc. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 4. Auflage. Mit 58 Abbildungen. 27.— gebunden 29,50.

3. Teil: **Heliogravüre und Rotationstiefdruck;** ferner Photogalvanographie, Photoglyptie, Asphaltverfahren und photographische Ätzkunst. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage. Mit 136 Abbildungen. 17,—, gebunden 19,50

4. Teil: **Die Lichtpausverfahren, die Platinotypie und verschiedene Kopierverfahren ohne Silbersalze.** 3. umgearbeitete und vermehrte Auflage. Bearbeitet von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Dr. A. Trumm. Mit 30 Abbildungen.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Lehrbücher.

Wie erlangt man brillante Negative und schöne Abdrucke? Von Dr. G. Hauberisser. 21.–25. Auflage. Mit 47 Abbildungen. 1,80.

Das A B C des Lichtbildners. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Miethe. Mit 38 Abbildungen und 4 Tafeln. 2. Auflage Im Druck.

Ratgeber im Photographieren. Leichtfaßliches Lehrbuch für Liebhaberphotographen. Von L. David, Generalmajor a. D. 226.—240. Aufl. 720. Tausend Mit 102 Textabbildungen, 31 Tafeln und einer Belichtungstabelle. Taschengröße. 2,40

Leitfaden der praktischen Photographie. Von G. Pizzighelli, neu bearbeitet von Chemiker P. Hanneke. 14. Auflage der „Anleitung zur Photographie". 37.—39. Tausend. Mit 269 Abbildungen und 9 Kunstdrucktafeln. 6,—, gebunden 7,80.

Photographisches Praktikum. Lehrbuch der Photographie. Von L. David, Generalmajor a. D. 6. Auflage. Mit 278 Abbildungen und 8 Kunstdrucktafeln. etwa 8,40, gebunden etwa 10,80.

Lehrbuch der praktischen Photographie. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Miethe und Professor O. Mente. 4. Auflage. Mit 139 Abbildungen. 8,–, gebunden 10,20.

Technik der Lichtbildnerei. Von H. Kühn. 2. Auflage. Mit 4 Tiefdrucktafeln nach Originalen des Verfassers 8,50, gebunden 11,–.

Zur photographischen Technik. Von H. Kühn. 6,80.

Optik.

Vorträge über photographische Optik. Von Dozent H. Schmidt. 3.—4. Aufl. Mit 81 Abbild. und 2 Tafeln. 2,50, gebunden 3,20.

Die photographischen Objektive. Von Prof. Dr. Weidert. 4. Auflage. Mit 272 Abbildungen. Im Druck.

Der Gebrauch der Blende in der Photographie. Von Oberst H. Freiherr von Cles. Mit 37 Abb. 2. Aufl. von Dr. R. Richter. 1,80.

Chemie und Photochemie.

Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt zu Wien angewendet werden. Herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 12.–13. Auflage. 6,50, gebunden 7,50.

Vorträge über Chemie und Chemikalienkunde für Photographierende. Von Dozent H. Schmidt. 3.—4. Auflage. Mit einem Anhang über lateinische Bezeichnungen. 2,50, gebunden 3,20.

Photographische Chemie und Chemikalienkunde mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe. Von Hofrat Professor E. Valenta. 2. Auflage.

I. Teil: **Anorganische Chemie.** 8,—, gebunden 10,20.
II. Teil: **Organische Chemie.** 9,50, gebunden 11,70.

Photochemie. Von Dr. J. Plotnikow. Mit 15 Abbildungen. 6,—.

Prüfung von Bromsilbergelatine mit Ammoniak und Ammoncarbonat. Von Dr.-Ing. O. Papesch. 2,30.

Ein neues Graukeil-Photometer für Sensitometrie, photographisches Kopierverfahren und wissenschaftliche Lichtmessungen. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. Mit 2 Abb. und 2 Tafeln. 1,30.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Negativverfahren.

Vorträge über die photographischen Verfahren. Von Dozent H. Schmidt. 3. Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,20, gebunden 2,80.

Die Entwicklung der photographischen Bromsilber-Gelatineplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 5. Auflage. Mit 1 Tafel. 1,40, gebunden 2,—.

Die Standentwicklung und ihre Abarten für den Amateur- und Fachphotographen. Von Dozent H. Schmidt. 3.—4. Auflage. Mit 29 Abbildungen. 1,50, gebunden 2,10.

Wie erlangt man brillante Negative und schöne Drucke. Von Dr. Hauberisser. Mit 29 Abbildungen u. 18 Kunstbeilagen. 1,80.

Die Mißerfolge in der Photographie. 1. Teil: Negativverfahren. Von H. Müller. 6.—7. Auflage. Mit 4 Abbildungen und 8 Tafeln. 2,40, gebunden 3,—.

Wirtschaftliches Arbeiten im Negativ- und Positivprozeß. Von H. Zaepernick. 2,20.

Die orthochromatische Photographie. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. Mit 16 Abbildungen und 10 Tafeln. 3,50, gebunden 4,20.

Der Aufbau des photographischen Bildes. Von Prof. Dr. E. Goldberg. 2. Auflage. Mit 55 Abbildungen. 5,50, gebunden 7,—.

Die Fehler im nassen Kollodionverfahren, deren Ursache und Abhilfe. Von Fachlehrer R. Rothmaier. 0,50.

Positivverfahren nebst Diapositivverfahren und Vergrößern.

Vorträge über die photographischen Verfahren. Von Dozent H. Schmidt. 3. Auflage. Mit 8 Tafeln. 2,20 gebunden 2,80.

Die Misserfolge in der Photographie. II. Teil: Positivverfahren. Von H. Müller. 5.—6. Auflage. 2,40, gebunden 3.—.

Wirtschaftliches Arbeiten im Negativ- und Positivprozeß. Von H. Zaepernick. 2,20.

Das Arbeiten mit Gaslicht- und Bromsilberpapieren einschließlich des Postkartendrucks, sowie einer kurzen Anleitung zur Herstellung vergrößerter Bilder. Von Chemiker P. Hanneke. 2. Auflage. Mit 35 Abbildungen und Tafeln. 3,—, gebunden 3,70.

Auskopierpapiere ohne Metalltonung. Von Prof. Dr. E. Stenger. 3,40, gebunden 4,90.

Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren. Von Ober-Reg.-Rat Dr. E. Sedlaczek. 2. Auflage. 2,80, gebunden 3,50.

Das Kopieren bei elektrischem Licht. Von Dr. A. Freiherr von Hübl. 2. Auflage. Mit 22 Abbildungen und 1 Tafel. 1,50.

Neuzeitliche photographische Kopierverfahren. Ozobromprozeß, Bromsilberpigmentpapier, Pigmentgravüre, Oeldruck, Bromöldruck, Katatypie, Druckschriften - Kopierverfahren. Von Dr. E. Stenger. 3. Auflage. 2,60, gebunden 3,30.

Das Pigmentverfahren, der Gummi-, Oel- und Bromöldruck und verwandte photographische Kopierverfahren mit Chromsalzen. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 4. Auflage. Mit 58 Abbildungen. 27,—, gebunden 29,50.

Der Pigmentdruck. Von H. Zaepernick. 2,—

Das Bromöldruckverfahren und der Bromölumdruck. Von Dr. E. Mayer. 10.—11. Auflage. 3,80, geb. 4,90.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Selbstbereitung von Bromöldruckfarben. Von E. Guttmann. 3. Auflage. —,90.

Der Umdruck im Bromöldruckverfahren. (Handpressendruck.) Von E. Guttmann. 3. Auflage. 1,40.

Anleitung zur Herstellung von Bromölumdrucken nach der Abreibemethode. Von H. Minuth. Mit 12 Abbildungen. 0,60.

Der Gummidruck. Von A. Meyer. Mit 4 Abb. u. 4 Tafeln. 1,40.

Die Diapositivverfahren. Von G. Mercator. 4. Aufl. 2,—, geb. 3,—.

Handbuch des Vergrösserns auf Papieren und Platten. Von Prof. Dr. F. Stolze. Neu bearbeitet von P. Thieme. 4. Auflage.
I. Teil: Die Vergrößerungsgeräte, Grundlagen und Aufbau. 4. Auflage. Mit 180 Abbildungen. 5,—, gebunden 5,70.
II. Teil: Die Praxis des Vergrößerns. Im Druck.

Die Praxis des Vergrösserns. Von H. Zaepernick. Mit 36 Abbildungen. 3,20, gebunden 4,30.

Retusche und Kolorieren.

Die photographische Retusche. Nebst einer Anleitung zum Kolorieren von Photographien. Von G. Mercator. 6.—7. Aufl. 1,60, geb 2,20.

Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder. Von G. Mercator. 3. Aufl. 1,60, geb. 2,20.

Apparate nebst Zubehör und Aufnahmetechnik.

Das Arbeiten mit kleinen Kameras nebst praktischer Anleitung zu der Entwicklung der kleinen Negative, sowie der Herstellung von Kopien und Bildvergrößerungen. Von Chemiker P. Hanneke. 6.–7. Auflage. Mit 67 Abbildungen. 2,20, gebunden 3,30.

Die Spiegelreflexkamera. Von A. Mayer, neu bearbeitet von P. Hanneke. 3. Auflage. Mit 52 Abbildungen. etwa 2,—, gebunden 3,—.

Die Stereoskopie. Von Dr. J. Rheden. 3. Auflage. Mit 31 Abbildungen. 2,—, gebunden 3,40.

Die Panoramenapparate. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mit 33 Abb. 2,—.

Die Lichtfilter. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 3. Auflage. Mit 18 Abbildungen und 6 Tafeln. 4.90, geb. 6.10.

Die richtige Belichtung. Von Dr. J. Rheden. 2. Auflage. 2,60, geb. 3,30.

Die Hilfsmittel zur Bestimmung der Belichtungsdauer. Von Dr. J. Rheden. Mit 48 Abbildungen. 4,50, gebunden 5,80.

Die Belichtungsmesser der photographischen Praxis. Von Dr. R. H. Blochmann. 2. Auflage. Mit 6 Abbildungen 1,80.

Einführung in die Elektrizitätslehre für Photographen und Filmschüler. Von E. Koch. Mit 51 Abbildungen. 3,80, geb. 5,40.

Photographieren bei künstlichem Licht.

Das Photographieren mit Blitzlicht. Von Dozent H. Schmidt. 3. Auflage. Mit 60 Abbild. und 8 Tafeln. 4,—, gebunden 5,20.

Die Photographie bei künstlichem Licht, Spektrumphotographie, Aktinometrie und die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage. Mit 409 Abbildungen und 10 Tafeln. 26,—, gebunden 30,–.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Farbenphotographie.

Die Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochrom- und anderen Rasterfarbenplatten. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 5. Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,—, gebunden 2,60.

Die Photographie in natürlichen Farben mit besonderer Berücksichtigung des Lippmannschen Verfahrens, sowie jener Methoden, welche bei einmaliger Belichtung ein Bild in Farben liefern. Von Prof. E. Valenta. 3. Aufl. Mit 32 Abb. und 6 Tafeln. Im Druck.

Die Dreifarbenphotographie mit besonderer Berücksichtigung des Dreifarbendruckes und ähnlicher Verfahren. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 4. Aufl. Mit 35 Abb. und 4 Tafeln. 4,50, gebunden 5,20.

Kalender und Jahrbücher.

Photographischer Notizkalender. Bearbeitet von Chemiker P. Hanneke. Erscheint bereits seit 1896 regelmäßig zur Jahreswende. Inhalt: Kalendarium, Rezepte, Tabellen, Ratschläge, praktische Winke, rechtliche und gewerbliche Fragen. Taschengröße. 3,50.

Jahrbuch für Photographie, Kinematographie und Reproduktionsverfahren. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder und Kustos E. Kuchinka. Berichte über die alljährlichen Fortschritte der Wissenschaft und Praxis auf jenen Gebieten. 30. Band, Jahrg. 1921—1927. In 3 Teilen.
Jeder Teil 19,—, gebunden 21,—.
Jahrg. 1915—1920. Mit 155 Abb. 13,—, geb. 14,20.
Frühere Jahrgänge per Band 7,20.

Künstlerische Photographie.

Künstlerische Landschaftsphotographie. Zwölf Kapitel zur Aesthetik photographischer Freilichtaufnahmen. Von Geh. Reg.-Rat. Prof. Dr. A. Miethe. 6.–7. Auflage. Mit 92 Textabbildungen und Reproduktionen nach Schöpfungen hervorragender Lichtbildner. In geschmackvoller und sorgfältigster Ausstattung. 9,–, gebunden 10,80.

Bildmässige Photographie. Von Kunstmaler F. Matthies-Masuren. 3. Auflage. Mit 24 ganzseitigen Tafelbildern in feinster Buchdruckausführung auf Chamoiskunstdruckpapier nach Landschafts- und Porträtarbeiten der bekanntesten Lichtbildner des In- und Auslandes. 4,80, geb. 6,—.

Angewandte Photographie.

Bild und Film im Dienste der Technik. Von Ingenieur A. Lassally.
I. Teil: **Betriebsphotographie.** Mit 39 Abbild. 3,50, gebunden 4,20.
II. Teil: **Betriebskinematographie.** Mit 50 Abb. 6,—, gebunden 6,70.

Lehrbuch der Röntgenographie. Von H. Traut und Oberarzt Dr. H. Engelken. Mit 103 Abbildungen. 4,—, gebunden 4,70.

Die Photoplastik. Herstellung photographischer Skulpturen und ähnliche Verfahren. Von E. Kuchinka. Mit 23 Abbildungen. 3,80

Hochgebirgs- und Winterphotographie. Von Dr. Kuhfahl.
6.–7. Auflage. Mit 32 Bildertafeln, 3.90, geb. 5.70.

Heimatphotographie. Die Photographie im Dienste von Heimatschutz und Heimatforschung. Von Dr. Kuhfahl. Mit 12 Abbildungen. 1,80.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Pflanzenphotographie. Von B. Haldy. Mit 9 Abbildungen. 1,80.
Architekturphotographie. Von B. Haldy. Mit 8 Tafeln. 1,80.
Kunstgewerbliche Photographie. Von B. Haldy. Mit 14 Abb. 1,80.
Die Aktphotographie. Von L. Herrlich u. Dr. W. Warstat. Mit 9 Abbildungen. 1,80.
Tierphotographie. Von E. Lutz. Mit 8 Abbildungen. 1,80.
Sportphotographie. Von M. Schirner. 1.80.
Die Heimphotographie. Von A. Ranft. 3.—4. Aufl. 2,50, gebunden 3,20.
Der Porträt- und Gruppenphotograph beim Setzen und Beleuchten. Von E. Kempke 3. Auflage. 1,—.
Die Wiederherstellung alter photographischer Bilder und Reproduktion derselben im ursprünglichen und in neuzeitlichen Verfahren. Von Dr. E. Stenger. 2,—.
Die Grundlagen der Reproduktionstechnik. In gemeinverständlicher Darstellung. Von Prof. Dr. E. Goldberg. 2. Auflage. Mit 49 Abbildungen. 3,50, gebunden 4,60.
Die Photographie aus der Luft. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Miethe. 2. Auflage. 2,—, gebunden 2,70.
Die Photographie im Dienste der Presse. Von P. Knoll. Mit 26 Abbildungen. 2,50, gebunden 3,90.
Die Photogrammetrie bei kriminalistischen Tatbestandsaufnahmen. Von Dr. F. Eichberg. Mit 21 Abbildungen. 1,60.
Die Palimpsestphotographie (Photographie radierter Schriften) in ihren wissenschaftlichen Grundlagen und praktischen Anwendungen. Von P. R. Kögel, O. S. B. Mit 42 Abbildungen. 3,—.

Kinematographie.

Handbuch der praktischen Kinematographie. Herausgegeben von F. P. Liesegang und G. Seeber.
Band I: **Die Geschichte des Films.**
Band II: **Die Herstellung des Films.**
1. Teil: Rohfilmfabrikation. 2. Teil: Filmaufnahme. 3. Teil: Entwickeln und Kopieren.
Band III: **Die Vorführung des Films.**
1. Teil: Die Projektion. Von Dir. Dr. H. Joachim. 7. Auflage. Mit 334 Abbildungen. 10,80, gebunden 12,80.
Band IV: **Sondergebiete des Films.**
1. Teil: Wissenschaftliche Kinematographie.
Hilfsbuch für den Kameramann. Mit 65 Abbildungen.
Der gezeichnete Film. Von E. Lutz. Übersetzt und erheblich ergänzt von Dr K. Wolter. Mit 165 Abbildungen. 12,—, gebunden 13,80.
Betriebskinematographie. Von Ing. A. Lassally. Mit 50 Abbildungen. 6,—, gebunden 6,70.
Der sichtbare Mensch. Eine Filmdramaturgie. Von Bela Balazs. RM 3,50, geb. 4,80.

Reproduktionstechnik und Graphik.

Lexikon der graphischen Techniken. Von Professor K. Albert. 13,60, gebunden 15,80.
Der Halbtonprozeß. Ein praktisches Handbuch für Halbtonhochätzung auf Kupfer und Zink. Autorisierte Übersetzung aus dem Englischen. Von Prof. Dr. G. Aarland. Mit 78 Abbild. und 5 Tafeln 3,—.
Verschiedene Reproduktionsverfahren mittels lithographischen und typographischen Druckes. Von Professor A. Albert. Mit 22 Abbildungen und 15 Tafeln. 5,—.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das Aluminium in seiner Verwendung für den Flachdruck. (Die Algraphie.) Von Professor A. Albert. 1,60

Die Reflektographie für Reproduktion ohne photographische Kamera und der anastatische Druck. Von Reg.-Rat A. Albert. 0,50.

Die Verwendung des Zinks für den lithographischen Druck nach dem Verfahren von Dr. Strecker. Von C. Blecher. 1,40.

Lehrbuch der Chemigraphie. 2. Auflage von „Die Autotypie und der Dreifarbendruck". Von Professor K. H. Broum. Mit 78 Abbildungen und 8 Tafeln. 7,80, gebunden 9,40.

Heliogravüre und Rotationstiefdruck, ferner Photogalvanographie, Photoglyptie, Asphaltverfahren und photographische Ätzkunst. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage. Mit 136 Abbildungen. 17,—, gebunden 19,50.

Handbuch der Lithographie. Nach dem gegenwärtigen Stande dieser Technik. Von Reg.-Rat G. Fritz. Mit 243 Abbildungen und 23 Tafeln, davon 11 in Farbendruck. 35,—, gebunden 39,—.

Die Grundlagen der Reproduktionstechnik. In gemeinverständlicher Darstellung. Von Prof. Dr. E. Goldberg. 2. Auflage. Mit 48 Abbildungen. 3,50, gebunden 4,60.

Praktische Anleitung zur Ausübung der Heliogravüre. Von S. Gottlieb. Mit 12 Abbildungen. 1,50.

Die Schriftlithographie. Eine theoretisch-praktische Anleitung zur Erlernung der Schrift. Mit Vorlageblättern sämtlicher in der lithographischen Technik zur Anwendung kommenden Schriftcharaktere unter besonderer Berücksichtigung der modernen Kunstrichtung. Von F. Hesse, † Oberfaktor der lithographischen Abteilung der Hof- und Staatsdruckerei in Wien. Mit 150 Abbildungen und 30 Tafeln. 15,—.

Der Lichtdruck an der Hand- und Schnellpresse samt allen Nebenarbeiten. Von Prof. A. Albert. 2. Aufl. Mit 71 Abb u. 8 Taf. 5,50.

Die Dreifarbenphotographie mit besonderer Berücksichtigung des Dreifarbendruckes und ähnlicher Verfahren. Von Dr. A. Freiherr von Hübl. 4. Aufl. Mit 40 Abbildungen und 4 Tafeln. 4,50, gebunden 5,20.

Die Kollodium-Emulsion und ihre Anwendung für die photographische Aufnahme von Ölgemälden, Aquarellen, photographischen Kopien und Halbton-Originalen jeder Art. Von Dr. A. Freiherr von Hübl. Mit 3 Abbildungen und 3 Tafeln. 3,20.

Die Farbe als wissenschaftliches und künstlerisches Problem. Die Grundlagen der Farbenlehre für Künstler und Kunstgewerbler. Von Prof. Dr. L. Richtera. Mit 57 Abbildungen. 3,40, gebunden 4,20.

Die Herstellung von Büchern, Illustrationen, Akzidenzen usw. Von Reg.-Rat Prof. A. W. Unger, Wien. 3. Auflage. Mit 231 Abbildungen, 10 Beilagen und 87 Tafeln. 16,—, in Halbleinen geb. 18,70, in Ganzleinen geb. 19,20.

Der Offsetdruck. Von K. Gnoth. Mit zahlreichen ein- und mehrfarbigen Illustrationen. Gebunden 4,50.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Hand- und Maschinenschriftsatz. Von Dr. R. A. Winkler. 6,40.

Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. Von Hofrat Professor E. Valenta.

Band I: **Das Papier,** seine Herstellung, Eigenschaften, Verwendung in den graphischen Drucktechniken, Prüfung usw. 2. Auflage. Mit 120 Abbildungen. 8,60, gebunden 9,60.

Band II: **Fette, Harze, Firnisse, Ruß, schwarze Druckfarben** und verschiedene andere in den graphischen Druckgewerben verwendete Materialien (lithographische Tinten, Tusche, Kreiden, Walzenmassen, Feuchtwasser, Drucktinkturen, Lacke, Umdruck-, Deck- und Stempelfarben usw.). Mit 88 Abbildungen. 15,20, gebunden 17,—.

Band III: **Die bunten Druckfarben.** Mit 48 Abbildungen. 9,70, gebunden 11,80.

Die Photoglyptie oder der Woodbury-Druck. Nach dem Französischen übersetzt. Von L. Vidal. Mit 24 Abbildungen. 4,50.

Die Photo-Galvanographie zur Herstellung von Kupferdruck- und Buchdruckplatten nebst den dazu nötigen Vor- und Nebenarbeiten. Von Hofrat O. Volkmer. Mit 16 Abbildungen. 3,50.

Die manuellen graphischen Techniken. Zeichnung, Lithographie, Holzschnitt, Kupferstich und Radierung, sowie die verwandten graphischen Verfahren des Hoch-, Flach- und Tiefdruckes. Von W. Ziegler.

Band I: **Die Schwarz-Weißkunst.** 4. Auflage. Mit 125 Abbildungen. 9,80, gebunden 10,80.

Band II: **Die manuelle Farbengraphik.** 2. Auflage. Mit 10 Abbildungen und Tafeln. 5,50, gebunden 6,50.

Die HERLANGO

AKTIENGESELLSCHAFT FÜR PHOTOGRAPHISCHE INDUSTRIE
in WIEN III, Rennweg Nr. 52

hat die ausschließliche Erzeugung der Eder-Hecht-Sensitometer und Photometer übernommen. Es werden erzeugt:

Eder-Hecht-Graukeilsensitometer, Format 9×12 cm, Keilkonstante 0,30 mit einfacher und doppelter Farbenskala zur Prüfung der Empfindlichkeit gewöhnlicher und farbenempfindlicher Platten und photographischer Papiere.

Dasselbe Sensitometer, jedoch ohne Farbenfilter und ohne Lineatur zur Bestimmung der photographischen Schwärzungskurven.

Eder-Hecht-Kopier-Photometer, Format 3×12 cm, Keilkonstante 0,30 für photographische Kopierverfahren.

Eder-Hecht-Graukeil-Photometer mit verlängerter Skala und Präzisionsskala, Format 3×16 cm, Keilkonstante 0,30 und 0,40, sowie 0,19 für Zwecke der Beleuchtungstechnik, Biologie, Meteorologie, Landwirtschaft, Lichttherapie usw.

Die Firma erzeugt ferner das zu diesen Instrumenten notwendige

Magnesiumband in abgewogenen Stückchen von 2 Milligramm für Zwecke der Sensitometrie photographischer Platten, Filme und Papiere

Chlorsilber-Photometer-Normalpapier, haltbar, geeicht, Bunsen-Roscoe's Normalpapier.

— Ausführliche Prospekte sendet die Firma **Herlango** in Wien III, Rennweg Nr. 52 —

Die genaue Beschreibung des Eder-Hecht-Sensitometers und Photometers s. **„J. M. Eder, Ein neues Graukeilsensitometer für Sensitometrie, photographische Kopierverfahren und wissenschaftliche Lichtmessungen."** 1920. Halle a. d. Saale (W. Knapp.)
Ferner zusammenfassende Gebrauchsanweisung s. **„J. M. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften f. Photographie u. Reproduktionstechnik".** 12. Aufl, 1927. Halle a. d. Saale. (W. Knapp.)

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Das Atelier des Photographen

Schriftleiter: Prof. **O. Mente, F. Matthies-Masuren** und Dir. **H. Spörl.**

Jährlich erscheinen in **vornehmster Ausstattung 12 Hefte**, enthaltend rund **100** Kunstdrucktafeln mit Bildern führender Berufsphotographen (vorwiegend Porträts und Gruppenaufnahmen.)

35. Jahrgang. **Bezugspreis vierteljährlich 3,60.** Probehefte kostenfrei.

Photographische Chronik

Verbandszeitschrift des Central-Verbandes Deutscher Photographen-Vereine und -Innungen.

Schriftleiter: **C. Emmermann, Halle** (Saale).

Erscheint wöchentlich. Der Text behandelt alle für Fachphotographen wichtigen fachtechnischen beruflichen, gewerblichen, rechtlichen, steuerlichen und sonstigen wirtschaftlichen Fragen, wie Richtpreise, Tarife, Gehilfen- und Lehrlingswesen. Enthält ferner Vereinsnachrichten und umfassenden Fragekasten.

35. Jahrgang. **Bezugspreis vierteljährlich 2,40.** Probehefte kostenfrei.

Filmtechnik **Filmindustrie, Filmtechnik, Filmkunst**

Schriftleitung: **A. Kraszna-Krausz, Berlin.**

Aller 14 Tage ein Heft in gediegener Aufmachung. Der Text behandelt alle Fragen des Filmwesens, so daß jedem, der irgendwie mit dem Film zu tun hat, Interessantes geboten wird. Technische, künstlerische, wirtschaftliche und rechtliche Berichterstattung.

4. Jahrgang. **Bezugspreis vierteljährlich 5,25.** Probehefte kostenfrei.

Film für Alle **Eine Schriftenfolge zur Einführung in die Amateurkinematographie**

Herausgegeben von **A. Kraszna-Krausz, Berlin.**

Die einzige Zeitschrift in deutscher Sprache, die sich ausschließlich dem Liebhaberfilmwesen widmet.

Erscheint monatlich einmal.

Preis vierteljährlich 2,25. Einzelheft 0,75. Probehefte kostenlos.

Photographische Rundschau und Mitteilungen

Schriftleiter: Chemiker **P. Hanneke;** Prof. Dr. **R. Luther; Heinrich Kühn; F. Matthies-Masuren.**

Monatlich 2 Hefte in vornehmster Ausstattung mit vielen Kunstdrucktafeln und Abbildungen vorbildlicher Arbeiten der bedeutendsten Lichtbildner. Die „Rundschau" ist unentbehrlich für jeden vorwärtsstrebenden Amateur.

65. Jahrgang. **Bezugspreis vierteljährlich 4,20.** Probehefte kostenfrei.

Gebühr für Verpackung und Versendung im Inland: 10 Pf. Bei Kreuzbandzustellung wird das entstehende Porto berechnet.

9/4 29

15,50

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale)

Das Atelier des Photographen

Photographische Chronik

Filmtechnik

Film für Alle

Photographische Rundschau und Mitteilungen

X

SLUB DRESDEN
3 0454103

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG